

BEST AVAILABLE COPY

REMARKS

Applicant has canceled claims 3 and 5. Applicant respectfully submits that these amendments to the claims are supported by the application as originally filed and do not contain any new matter. Accordingly, the Final Office Action will be discussed in terms of the claims as amended.

The Examiner has objected to claim 2 because the specifications for performing the German Automobile Industry Association VDA278 test were not provided. In accordance with the telephonic interview with the Examiner, provided herewith is the German language and English translation thereof of the pertinent portion which relate to the test mentioned in Applicant's claims. Accordingly, Applicant respectfully requests that the Examiner withdraw his objection.

The Examiner has objected to claims 3 and 5 as being of improper dependent form. Applicant has canceled claims 3 and 5 and respectfully requests the Examiner withdraw his objection.

The Examiner has rejected claims 1-8 under 35 USC 103 as being obvious over Katoh, et al., stating that Katoh et al. discloses polyurethane sealing materials comprising polyurethane foams prepared from materials components which include antioxidant and antiozonant materials that are inclusive of the antioxidant materials defined by Applicant's claims, catalysts, isocyanates and polyester polyols prepared from dimer acid initiators having molecular weights as claimed, but differs from Applicant's claims in that combinations of respective degradation inhibiting materials having molecular weights within the ranges of values claimed by Applicants are not particularly required; however, it is the Examiner's opinion that within the disclosure of Katoh et al., species of compounds as claimed by Applicants are recited as being employed for the purpose of imparting their respective antioxidant and antiozonant effects in articles formed and it would have been obvious to one of ordinary skill in the art to have employed the disclosed degradation inhibiting compounds.

In reply thereto, Applicant would like to first point out that Applicant's invention is not merely using an antioxidant having a particular range of molecular weight in the production of the polyurethane foam. In particular, in Applicant's invention an antioxidant having a particular molecular weight range is utilized into phases. The first phase, the antioxidant having a number average molecular weight from 400-5000 is utilized in the production of the polyols and is

referred to as the synthesizing antioxidant. Next, another antioxidant having a number average molecular weight from 400-5000 is utilized together with the polyol which has been previously synthesized to produce the polyurethane foam.

With the above in mind, Applicant has carefully reviewed Katoh et al. and respectfully submits that in Katoh et al. it merely discusses an antioxidant utilized together with the isocyanate, catalyst and polyol to produce the polyurethane foam and nowhere is it discussed or considered in Katoh et al. that one would utilize a synthesizing antioxidant in the production of the polyol which would have a number average molecular weight from 400-5000. Accordingly, Applicant respectfully submits that there is no suggestion in Katoh et al. to make the polyol with a synthesizing antioxidant having any number average molecular weight from 400-5000. In addition, Applicant respectfully submits that since polyol can be utilized in a number of different products, manufacturers of polyols which might be used to produce polyurethane foam would not be motivated to or concerned with utilizing a synthesizing antioxidant for the production of the polyol which would have a number average molecular weight from 400-5000.

In view of the above, therefore, Applicant respectfully submits that not only is Applicant's invention not shown by Katoh et al., but also would not be suggested to one of ordinary skill in the art. Accordingly, Appilcant respectfully submits that claims 1-2, 4 and 6-8 are not obvious over Katoh et al.

The Examiner has rejected claims 1-5 and 8 under 35 USC 103 as being obvious over Clauss, stating that Clauss discloses polyurethane sealing materials comprising polyurethane foams prepared from material components which include antioxidant materials that are inclusive of the antioxidant materials defined by Applicant's claims, catalysts, isocyanates and polyols, but differs from Applicant's claim in that combinations of respective antioxidant materials having molecular weights within the ranges of values claimed by Applicant's are not particularly required; however, it is the Examiner's opinion that within the disclosure of Clauss to utilize antioxidant within the appropriate ranges of Applicant's claimed invention to have the respective antioxidant effects in articles formed.

In reply thereto, Applicant would like to incorporate by reference his comments above concerning Applicant's invention. In addition, Applicant would like to again point out that in Applicant's invention the antioxidant with the particular range of molecular weight is utilized both in the production of the polyol as the synthesizing antioxidant and then utilized together

with the polyol isocyanate and catalyst to produce the polyurethane form. Clearly, Clauss does not suggest such a structure. In addition, Applicant respectfully submits that utilizing particular antioxidants having molecular weight within particular ranges is not for the purposes of having the respective antioxidant effects in the articles formed but in order to reduce the volatile organic compounds emitted from the polyurethane foam.

In view of the above, therefore, Applicant respectfully submits that not only is Applicant's invention not shown by Clauss but also the modifications suggested by the Examiner would not be suggested to one of ordinary skill in the art. Therefore, Applicant respectfully submits that claims 1, 2 and 8 are not obvious over Clauss.

Applicant further respectfully and retroactively requests a two-month extension of time to respond to the Final Office Action. Please charge Deposit Account No. 11-1445 in the sum of \$450.00 as the fee.

In view of the above, therefore, it is respectfully requested that this Rule 116 Amendment be entered, favorably considered, and the case passed to issue.

Please charge any additional costs incurred by or in order to implement this Rule 116 Amendment or required by any requests for extensions of time to KODA & ANDROLIA  
DEPOSIT ACCOUNT NO. 11-1445.

Respectfully submitted,

KODA & ANDROLIA

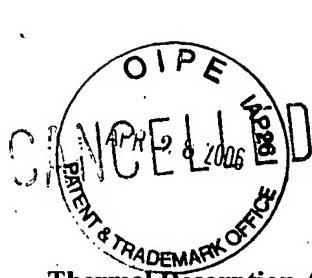
By:

William L. Androlia

Reg. No. 27,177

2029 Century Park East  
Suite 1140  
Los Angeles, CA 90067-2983  
Tel: (310) 277-1391  
Fax: (310) 277-4118

Certificate of Mailing	
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:	
Commissioner for Patents	
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on	
April 24, 2006	Date of Deposit
William L. Androlia	
Name	
Signature	4/24/2006
	Date



Draft November 2001

## Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-metallic Motor Vehicle Materials

VDA 278

### Purpose

The analysis method is used for the determination of emissions from non-metallic materials that come into use for molded parts in motor vehicles, for example:

Textiles, carpet bases, adhesives, sealing compounds, foams, leather, plastic parts, films, lacquers or combinations of materials.

The materials are characterized with regard to type and quantity of organic substances that can escape from them in gaseous form.

For this purpose, two semi-quantitative sum values are determined that enable an estimation of the emission of volatile organic compounds (VOC value<sup>1</sup>) and the portion of condensable substances (Fog value). Furthermore, individual substances of the emission are determined.

In the analysis, the samples are thermally extracted, the emission gas-chromatographically separated and mass-spectroscopically detected.

The present test method supplies values that are only valid for the conditions described here. The results that can be produced with these methods are not appropriate

- for making more extensive estimations with regard to any type of health-related assessment of the emitted substances,
- serving in any form as the basis for estimating concentrations that can be found in the interior of a complete vehicle at a standstill, while driving or in a state similar to vehicle operation.

### Terms

Emission, non-metallic materials, thermal desorption analysis (TDS), VOC value, Fog value.

<sup>1</sup> VOC value = Volatile Organic Compounds

## Table of contents

1	Definitions	3
	1.1 Thermal desorption analysis	3
	1.2 VOC value according to VDA 278	3
	1.3 Fog value according to VDA 278	4
2	Sampling, storage	4
3	Analysis system, device parameters	5
	3.1 Minimum requirements for theoretically qualified device systems	5
	3.2 Qualification-tested thermal desorption systems	5
	3.3 Examples for qualification-tested device combinations	6
4	Carrying out the analysis	10
	4.1 Cleaning of the desorption tubes	10
	4.2 Checking the system	10
	4.3 Calibration	12
	4.4 Sequence of the sampling/analysis	15
	4.5 Chromatographic evaluation	16
5	Validation parameters	19
	5.1 Measure value dispersion for samples	19
	5.2 Example for determination limit / linearity	19
	5.3 Dispersion and recovery of toluene	20
6	Error possibilities, known problems	20
	6.1 Sample preparation	20
	6.2 Difficult samples with uneven surfaces	21
	6.3 Problems with the cooling system (KAS 3, Gerstel)	21
	6.4 Problems with the thermal desorber (Turbomatrix ATD, Perkin Elmer)	21
	6.5 Samples with a high water content	21
	6.6 Danger of misidentifying different substances	22
7	Appendix	23
	7.1 Material-specific weighing quantities	23
	7.2 Production of lacquer films for the thermal desorption analysis	24
	7.3 Sketch of thermal desorption analysis	26
	7.4 Example of a control mix chromatogram	27
	7.5 Excel report printout, cell assignment	28
	7.6 Excel report printout, sample Excel report printout	28

## **1 Definitions**

### **1.1 Thermal desorption analysis**

In the thermal desorption analysis (TDS), small material quantities are heated in a defined way in a glass tube, which cryo-focuses the emitted volatile substances into a condensation trap of a temperature-programmable vaporizer using an inert gas flow.

After the heat-up phase is over, the condensation trap is quickly heated up to 280 °C. This fogs the focussed substances. They are then separated in the gas-chromatographic separation column and detected by mass-spectroscopy.

Appendix 0 shows the schematic structure of the thermal desorption analysis.

By calibration using reference substances, a semi-quantitative estimate of the emission expressed in µg/g<sup>2</sup> is possible.

As quantitative substances, toluene is used for the VOC analysis and n-hexadecane is used for the fog value.

Using mass spectra and retention indices, substance peaks can be assigned.

### **1.2 VOC value according to VDA 278**

The VOC value according to VDA278 is the sum of the high to medium volatility substances. It is calculated as a toluene equivalent. With the methods described here, substances are detected and evaluated in the boiling or elution range up to n-Eicosane (C20).

Of these substances it can be assumed that they are verifiable in an analysis of the vehicle interior air. The sample is heated for 30 minutes at 90 °C. The VOC value is detected as a double determination. The higher value of the two-fold determination is indicated as the result.

<sup>2</sup> µg substance per g originally weighed in, which with these conditions are expelled and detected. This is not a genuine indication of content!

<sup>3</sup> VOC value = Volatile Organic Compounds. These VOC's are exclusively in relation to the method described here and is not comparable to the VOC specifications of other methods!

### 1.3 Fog value according to VDA 278

To determine the Fog value, the second sample is left in the desorption tube after the VOC analysis and heated another 60 minutes at 120 °C.

The fog value is the sum of the not very volatile substances that elute starting with the retention time of n-hexadecane. It is calculated as a hexadecane equivalent.

Substances are detected in the boiling range of the n-alkane "C16" to "C32".

## 2 Sampling, storage

The point in time of the sampling for the analysis is to be selected in such a way that the age of the material corresponds to the most recent possible delivery condition of the installed part in the final assembly plant.

Example:

A foam material is generally delivered to the automobile plant within 2 to 12 days of being foamed. The analysis is therefore to be conducted with a foam sample that was able to air out a maximum of 2 days. One must always assume the worst case scenario.

For the test a representative sample is taken. There must not be any contamination. Each sample is to be sealed airtight in an aluminum bonded film.

Optionally, the sample may be packed twice in thick aluminum foil (30 m) so that it is airtight, the edges being folded over multiple times. The sample is also sealed in a polyethylene sack and can be sent like this to the laboratory. There is can be stored until analysis at no more than -18 °C.

Further indications on the handling of the test material and the sample preparation are described in Appendices 1 + 2.

Appendix 7.1: Determination of the sample weigh-in of different materials

Appendix 7.2: Determination of the production of lacquer films

4Examples for addresses for aluminum-bonded film (export film according to DIN 55531-1):

Flöter, 71735 Ebendingen-Nußdorf or

Nawrot, 51688 Wipperfürth

### **3 Analysis systems**

#### **3.1 Minimum requirements for device systems that are qualified in principle**

- Directly linked thermal desorption system/GC system.
- Gas-phase chromatograph (an electronic regulation of the pneumatics is urgently recommended).
- Temperature programmable cryo-focusing with split
- Mass spectrometric detector, mass spectra library
- Desorber tube with inert glass surface, inner diameter 4-5 mm.
- Chromatographic quartz capillary separation column: stationary phase: 5%-phenyl-methyl-siloxane
- Software for the device controller
- Chromatographic software for evaluation, with the possibility of exporting raw data files into the AIA format.
- The recovery rate of the individual substances (calculated as a toluene equivalent) of the control mixture described in section 4.2.1 must be at VOC conditions between 60 and 140%, whereby the recovery of toluene may be at least 80% and at most 120%.
- It must be possible to fall below the following detection limits (DIN 32645, statistically significant range: VB=95%):

In the VOC run            toluene <0.04 µg and Eicosane (C20)<0.06 µg  
In the fog run            N-alkane C32 <0.2 µg

To determine the detection limits, different contents of the test substances dissolved in methanol (for VOC run) or N-pentane (for fog) are inserted in Tenax-filled desorber tubes and desorbed at 280 °C. Split ratios and GC conditions correspond here to the VOC or fog method parameters. See also section 5.2.

#### **3.2 Qualification-tested thermal desorption systems**

<u>Manufacturer</u>	<u>Product description</u>
Gerstel, Mühlheim	TDSA with KAS, KAS-3+, KAS-4
Perkin Elmer, Überlingen	Turbomatrix (A)TD

### 3.3 Examples for qualification-tested device combinations

Device	Device combination - Example 1	Device combination - Example 2
Thermal desorption unit	TDSA, Gerstel	Turbomatrix ATD, Perkin-Elmer
	Glass desorption tubes: Diameter: outer = 6 mm, inner = 4 mm	Glass desorption tubes, Diameter: outer = 6 mm, inner = 4 mm
Gas-phase chromatograph	HP6890 with electronic pressure scanning (EPS), Agilent	Autosystem XL Perkin-Elmer
	Without detector split	Column end split: MSD/FID=1:1 de-activated capillary to the MSD: 3.6 m(l) / 0.15µm(ID) FID: 2 m(l) / 0.15µm(ID)
Carrier gas	Helium 5.0, re-cleaned with Megasorb gas cleaner, Messer Griesheim	Helium 5.0
Separation column	50 m x 0.32 mm, 0.52 µm 5 % Phenyl-methyl-siloxane HP ultra 2 (19091B-115)	50 m x 0.32 mm, 0.52 µm 5 % Phenyl-methyl-siloxane HP ultra 2 (19091B-115)
Condensation trap	KAS 3, Gerstel Glass liner: smooth design, filled with de-activated quartz packing (Cat. no. 842010)	integrated in the Turbomatrix, de-activated quartz glass liner (2.8 mm inner diameter) filled with 0.5 cm quartz packing, 2 cm Tenax TA and 1 cm quartz packing (in desorption direction)
Detectors	Mass-selective detector (MSD): HP5972A, Agilent	Mass-selective detector: Turbomas + Flame ionization detector (FID), Perkin-Elmer
Evaluation software	Chemstation G1701BA, MS Excel97,  Wiley 7N / NIST-MS-spectra library	Turbomass 4.1.1, MS-Excel2000,  Wiley 7N / NIST-MS-spectra library

### 3.3.1 Device parameters for VOC analysis run

Unit	Device combination - Example 1	Device combination - Example 2
Thermal desorption unit	<u>TDSA</u> Sample mode Sample remove Flow mode Splitless <sup>5</sup> Initial Temp. 20 °C Delay Time 1 minute 1 <sup>st</sup> rate 60 K/min 1 <sup>st</sup> Final temp. 90 °C 1 <sup>st</sup> Final time 30 minutes Transfer line 280 °C GC run time 67 minutes	<u>Turbomatrix</u> Temp: Valve/Tube: 280 °C Tube: (VOC) 90 °C 30 min (2 stage desorption) 1 min (Purge) Flow: 14 psi (column preliminary pressure) 20 ml (desorb) 22 ml (inlet) 19 ml (outlet)
Parameters for condensation trap	Flow-mode split 1:30 Initial temp. -150 °C 1 <sup>st</sup> rate 12 K/sec 1 <sup>st</sup> final temp. 280 °C 1 <sup>st</sup> final time 5 minutes equilibration time 1 minute	Trap: -30 °C (low) 280 °C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)
Device parameters Gas-phase chromatograph (GC)	Transfer line for the MSD 280 °C Oven temperature program: 40 °C, 2 min. isothermal, 3 K/min. to 92 °C 5 K/min. to 160 °C 10 K/min. to 280 °C, 10 min. isothermal (Total run time: approx. 59 minutes)	Flow speed: 1.3 ml/min. Pneumatics (EPS): Constant-flow mode Results from flow of the thermal desorption unit
Settings mass spectrometer (MSD)	Beginning of data acquisition: 3.0 minutes Calibration of the masses: Standard spectra autotune (measured at 100 °C oven temp.) Scan mode (low/high mass): 29-280 amu, > 3 scans/sec. MS threshold: 100	
Settings FID		Temperature: 320 °C O <sub>2</sub> flow: 4 ml/min H <sub>2</sub> flow: 450 ml/min Attenuation: -6 range: 1
Evaluation	qualitative and quantitative evaluation via the total ion chromatogram (TIC)	qualitative evaluation via the total ion chromatogram; quantification via the FID chromatogram

5 At this place there is, however a technically necessary mandatory split flow of approx. 3 ml/min.

### 3.3.2 Device parameters for fog analysis run

Unit	Device combination - Example 1	Device combination - Example 2	
Thermal desorption unit	<u>TDSA</u> Sample mode Sample remove Flow mode Splitless5 Initial Temp. 20 °C Delay Time 1 minute 1 <sup>st</sup> rate 60 K/min 1 <sup>st</sup> Final temp. 120 °C 1 <sup>st</sup> Final time 60 minutes Transfer line 280 °C GC run time 57 minutes	<u>Turbomatrix</u> Temp: Valve/Tube: 280 °C Tube: (Fog) 12 °C 60 min (2-stage desorption) 1 min (Purge) Flow: 14 psi (column preliminary pressure) 20 ml (desorb) 22 ml (inlet) 19 ml (outlet)	
Condensation trap	Flow-mode split 1:30 Initial temp. -150 °C 1 <sup>st</sup> rate 12 K/sec 1 <sup>st</sup> final temp. 280 °C	Trap: -30 °C (low) 280 °C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)	
Gas-phase chromatograph (GC)	Transfer line for the MSD 280 °C Oven temperature program: 50 °C, 2 min. isothermal, 25 K/min. to 160 °C 10 K/min. to 280 °C (Total run time: approx. 48 minutes) 30 minutes isothermal	Flow speed: 1.3 ml/min. Pneumatics (EPS): Constant-flow mode	Results from flow of the thermal desorption unit
Settings mass spectrometer (MSD)	Beginning of data acquisition: after 12.50 minutes Calibration of the mass axis: Standard spectra autotune (measured at 100 °C oven temp.) Scan mode (low/high mass): 29-370 amu, with 2.3 scans/sec. MS threshold: 100		
Settings FID		Temperature: 320 °C O2 flow: 45 ml/min H2 flow: 450 ml/min Attenuation: -6 Range: 1	
Evaluation	qualitative and quantitative evaluation via the total ion chromatogram (TIC)	qualitative evaluation via the total ion chromatogram; quantification via the FID chromatogram	

### 3.3 Device parameters for calibration and control solution

	Device combination - Example 1	Device combination - Example 2
Thermal desorption unit	<u>TDSA</u> Sample mode Sample remove Flow mode Splitless5 Initial Temp. 20 °C Delay Time 1 minute 1 <sup>st</sup> rate 60 K/min 1 <sup>st</sup> Final temp. 280 °C 1 <sup>st</sup> Final time 5 minutes Transfer line for the KAS 280 °C	<u>Turbomatrix</u> Temperature: Valve/Tube: 280 °C Tube: 280 °C 30 min (2-stage desorption) 1 min (Purge)  Flow: 14 psi (column preliminary pressure) 20 ml (desorb) 22 ml (inlet) 19 ml (outlet)
Condensation trap	Flow-mode split 1:30 Initial temp. -150 °C 1 <sup>st</sup> rate 12 K/sec 1 <sup>st</sup> final temp. 280 °C 1 <sup>st</sup> final time 5 minutes Equilibration time 1 minute	Trap: -30 °C (low) 280 °C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)
Evaluation	qualitative and quantitative evaluation via the total ion chromatogram (TIC)	qualitative evaluation via the total ion chromatogram;  quantification via the FID chromatogram

#### Parameters for gas-phase chromatograph in calibration and control analysis run:

For the toluene calibration and the analysis of the control mix, the same parameters are set as for the VOC sample run. Only the beginning of the data acquisition starts later, after approximately 5.5 minutes, in order to screen out the methanol peak.

The hexadecane calibration is executed using the GC conditions of the fog analysis run.

The GC runs can be shortened in relation to the sample runs by discontinuing the oven temperature program after the elution of the calibration substances.

## **4 Execution of the analysis**

### **4.1 Cleaning the desorption tubes**

Only desorber tubes that are completely free of contamination can be used. Even newly procured desorption tubes must be carefully cleaned before the first use. Appropriate methods are to be employed for this.

For glass tubes, the following methods are recommended:

For cleaning, the tubes are to be stored for several hours, preferably overnight, in an alcoholic cleaning solution.<sup>6</sup>

Then they are to be rinsed, first under flowing hot water for at least one minute, then with tepid water. Then the tubes are dried in the drying cabinet (approx. 45 minutes at 105 °C) and stored free of contamination (packed airtight in aluminum foil).

### **4.2 Checking the system**

The checking of the function of the equipment system is made by analyzing a control standard solution inside the test series (see 4.2.1).

The control standard solution contains unpolar, polar basic and acid components that would have a remarkable peak tailing in the event of undesired absorption effects.

Furthermore, in this manner it can be determined whether substance has been lost due to leaks.

Peaks that come in rapid succession, such as o-xylene and n-nonane, are useful for checking the separation of the chromatography column. With the selected chromatographic conditions, these two substance peaks must be separated close to the baseline.

All substances of this control mixture must be clearly identified in the search run in the mass spectra library.

The performance capability of the mass spectroscopic detector is ensured by mass and sensitivity tuning, whereby the specifications called for by the manufacturer must be achieved. An air/water check must also be made to test the sealing of the entire system.

Furthermore, the entire TDS/GC system must be checked for possible memory effects at least by performing a dry run with an empty desorption tube before each sample series.

If negative effects occur, such as sharp peak tailing, disruptive blank run peaks or significant losses of substance, the system must be cleaned. Possibly a replacement of GC column, glass liner, transfer line or the seals may be required.

It is recommended that the results of the control run be documented for each sample series within the context of quality control (control form). The following are available as control parameters

- Peak area/control substance ratios
- Concentrations of the control substances calculated as toluene equivalents,
- The retention times

<sup>6</sup> The alkaline laboratory glass cleaner "SODOSIL RA8" (Riedel -deHa?n) has proven to be effective.

#### 4.2.1 Manufacture of the control solution

The following substances dissolved in methanol have proven to be suitable for system checking (list in elution sequence under VOC conditions):

Table 1 Control mix

Retention index	Component	Retention index	Component
670	benzene	1100	n-undecane
700	n-heptane	1110	2,6 dimethylphenol
766	toluene	1200	n-dodecane
800	n-octane	1300	n-tridecane
870	p-xylene	1400	n-tetradecane
895	o-xylene	1435	dicyclohexylamine
900	n-nonane	1500	n-pentadecane
1000	n-decane	1600	n-hexadecane
1030	2-ethylhexanol-1	2390	di-(2-ethylhexyl)-adipate

Proposed procedure in the production:

From each component<sup>8</sup> 220 ± 20 mg are weighed out exactly at 0.1 mg and inserted in a glass vessel (e.g. 5 ml of rolled-edge glass). From this mix approx. 100 mg are transferred into a 50-ml volumetric flask and weighed (weighing accuracy ± 0.1 mg). Next, methanol (p.a.) is added until it is just below the calibration mark of the volumetric flask, the flask is closed and carefully shaken until all drops of solvent have dissolved completely in the methanol. Then the volumetric flask is filled up to the calibration mark and shaken again.

For the control run 4 µl of this solution (Section 4.3.2) must be injected into a Tenax desorber tube so that approximately 0.45 ± 0.1 µg of each component is found in the desorption tube.

The retention times of the n-alkane present in this mixture are suitable as a starting point to determine the retention index of unknown substance peaks and thus can be used as an additional guarantee of the MS identification in the sample runs.

#### 4.2.2 Preservability of the control solution

The control solution can be preserved through proper storage (cooled at a maximum of 8 °C) for at least 3 months.

<sup>7</sup> The retention index related to n-alkane that is indicated here is approximate data.

<sup>8</sup> Purity of the substances used: insofar as they can be obtained as GC reference substances or better than 98 %.

## 4.3 Calibration

The calibration is made according to the process of the external standard method. A desorption tube filled with Tenax TA is loaded with a calibration solution for this purpose.

### 4.3.1 Calibration solutions

Two calibration solutions are needed:

1. For the VOC analysis approximately 0.5 g/l of toluene (p.a.) in methanol (p.a.)
2. for the fog analysis approximately g/l n-hexadecane (p.a.) in methanol (p.a.)

Approximately 25 mg (0.1 mg accuracy) each of toluene or n-hexadecane are weighed out into a 50 ml volumetric flask, the volumetric flask is filled with methanol up to just under the calibration mark, closed and shaken well. Next, the flask is filled completely to the calibration mark with methanol and then shaken again.

The calibration solutions can be preserved in cold storage for at least 3 months.

The guarantee of the accuracy of the concentration is a component of the quality control of the laboratory.

### 4.3.2 Feeding of the calibration or control solution to Tenax

A desorption tube filled with Tenax TA is connected to an injection device, which makes it possible during the feeding of the calibration solution to guarantee a controlled flow of inert gas (helium 5.0) through the tube.

Designs made up of septum screw fittings of used GC injectors or a septum free cooling head (Gerstel) have proven to work well. The latter has the advantage that the dead volume is relatively small and thus smaller losses can occur.

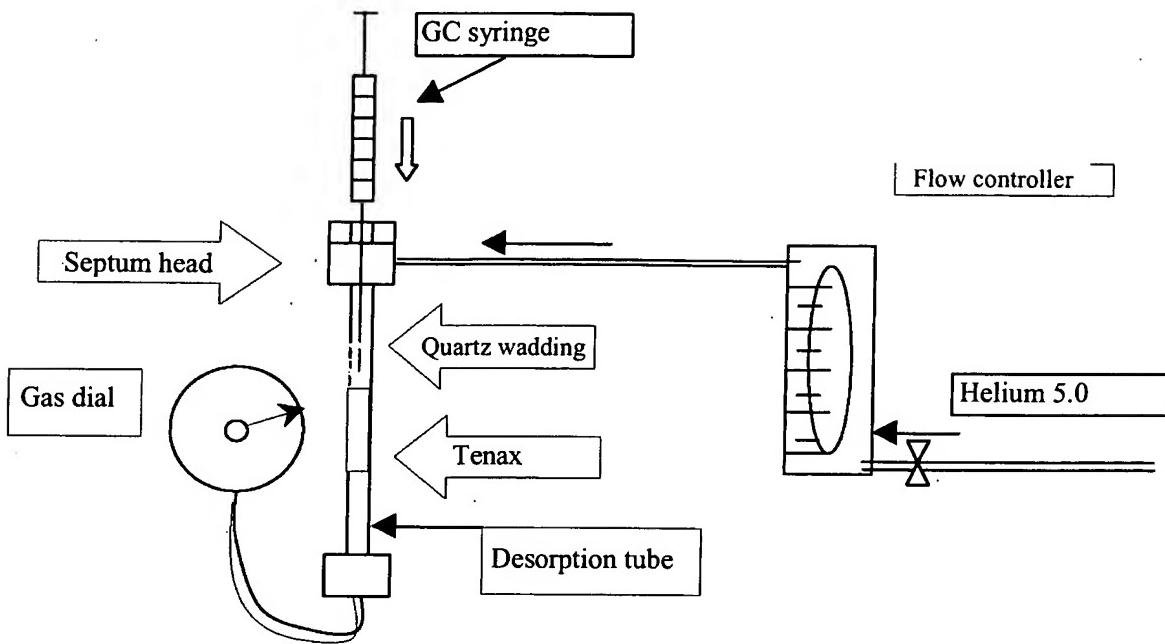
To check the helium flow, a simple adjustable flow meter should be connected upstream.

A gas clock should be connected downstream to the desorption tube to check the total through-flow volume and to test for leaks.

The flow speed is to be set at approximately  $0.7 \pm 0.3$  liters/min; the total through-flow should be 2.5 - 3 liters. The methanol matrix applied is removed as much as possible, whereas toluene or hexadecane can remain on the Tenax.

Figure 1 shows the arrangement of an appropriate sample feeding apparatus.

Figure 1 Apparatus for calibration solution feeding



From the calibration solution, which has been brought to room temperature, 4 µl are withdrawn using a 10 µl GC syringe without any bubbles and slowly (approx. 5-10 seconds) injected into the glass wadding plug. The inert gas flow is initiated thereby.

In order to avoid losses, it is recommended that the calibration solution be injected directly into the glass wadding plug. Otherwise, measuring value fluctuations may result.

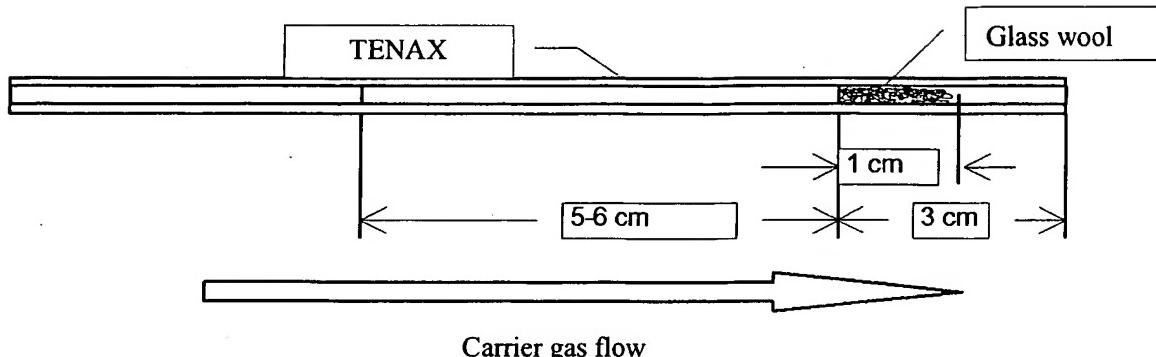
#### 4.3.3 Tenax desorption tube

Regarding the packing density and quantity, refer to the recommendations of the manufacturer. In particular make sure that the Tenax packing fills the tube so that it can be completely detected by the heating zone of the desorption oven.

##### a) Example for the desorption tube of the TDSA system of Gerstel

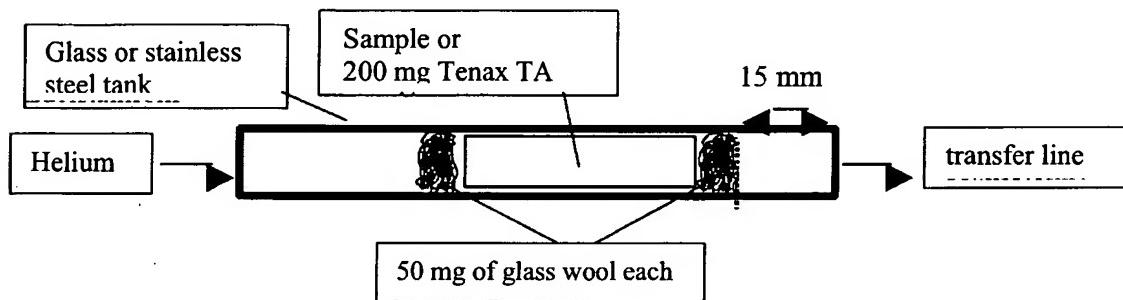
For the tube of the Gerstel TDSA device, the Tenax filling should have a length of approximately 5-6 cm. On the transfer line side, a distance of approximately 3 cm from the end of the tube should be maintained in order to prevent the transfer line from protruding into the filling. Located above the Tenax layer is an approximately 1 cm long de-activated (siliconized) glass wadding plug in which the calibration solution is injected.

Figure 2 Tenax filling in the desorption tube (Gerstel)



b) Example for desorption tube of the Turbomatrix system of Perkin-Elmer

Figure 3 Filling in the desorption tube (Perkin-Elmer)



The thermal desorption tube is filled with 200 mg of Tenax TA. On the transfer line side, 50 mg of deactivated glass wool are filled in and on the carrier gas side it is closed off with glass wool. While stainless steel comes into use for the Tenax-filled tube, it is recommended that glass tubes or stainless steel coated with Teflon be used for the thermal desorption of material samples.

The Tenax filling is to be conditioned according to manufacturer's specifications and must be found in a qualitatively defect-free state.

Tenax can age over the course of time, depending on wear.

The quality of the Tenax tubes must be ensured using suitable measures (e.g. visual inspection + blank run).

#### 4.4 Sequence of sample analysis

##### 4.4.1 Cutting and weighing of the samples in the desorption tube

From each sample, two tubes are filled with the weigh-in quantity prescribed for the material:

- |         |                         |
|---------|-------------------------|
| Tube A: | first VOC analysis run  |
| Tube B: | second VOC analysis run |

Frozen samples must have reached room temperature again, in order to prevent condensation of moisture in the air, before the PE sack is opened.

The weigh-in amount of the sample depends on the type of material to be studied (see appendix 7.1). Required accuracy:  $\pm 0.1$  mg.

Sample weigh-in:  
Material-specific determinations are summarized in Appendix 7.1!

Because of the variety of types of sample material, no general specification can be determined for the sample dimensioning. In cutting the samples, as "flat" a dimension as possible should be used. It is not the goal to obtain the largest possible surface by shrinkage. The following procedure serves as an orientation.

The inner diameter (4 mm) of the desorption tube cannot be utilized entirely due to the thickness of the sample. The climate controlled zones of the tube and thus maximum sample length is about 4 cm. In order to incorporate as large an area as possible, when cutting the sample the diameter of the sample feeding tube should first be used as much as possible. The length and thickness of the sample are variable, whereby the prescribed weigh-in amount (Appendix 7.1) is authoritative. In this case it is better to cut the sample long and for this reason the thickness is reduced accordingly.

The sample dimension is to be indicated in the record (e.g. L x W x H = approx. 15 x 2.8 x 0.7 mm).

For lacquers and adhesives, a separate procedure is valid; dried film applied to aluminum foil is used (see Appendix 7.1 - 7.2).

##### 4.4.2 Calibration run, determination of the calibration factor (response factor)

For each test series, at least every other Tenax desorption are coated with the toluene or hexadecane calibration solution (see section 4.2), the area values of the calibration peaks are determined from the calibration runs.

The response factor results as the quotient from the absolute mass (in  $\mu\text{g}$ ) of toluene or hexadecane that was injected in the tube and the resulting peak areas.

## Equation 1

$$Rf = \mu\text{g toluene (C16)} \times 1000000 / \text{Peak area}$$

## 4.5 Chromatographic evaluation

### 4.5.1 Peak integration

The entire area of all substance peaks resulting from the probe that lie above the baseline is calculated for the determination of the sum parameters (VOC and fog value). Peaks with a signal/noise ratio <5 are negligible.

The curve of the baseline must be known via appropriate control analyses. For a difficult baseline curve, it may have to be integrated from segments if necessary.

The total concentration of the VOC run calculated as toluene equivalent yields the VOC value.

The total concentration of the fog run calculated as hexadecane equivalent yields the fog value.

If the VOC results deviate from the average value by more than 20%, a repeat analysis including fog run is necessary. Both VOC values are to be indicated in the test report. For the evaluation, the analysis with the highest value is used.

At least all substances whose concentrations are  $\geq \mu\text{g/g}$  must be listed in the report of the results, i.e. the chromatographic integration conditions are always to be selected for the determination of individual substances in such a manner that  $1 \mu\text{g/g}$  peaks can be determined with certainty.

If so-called "oil mountains" consisting of associated chemically equivalent isomer mixtures are included in the chromatogram, they are summarily integrated by virtue of the baseline of the "mountain" being laid from the beginning to the end. Should additional larger clearly definable peaks of other substances occur in this area, then they are to be separately integrated and listed.

For semi-quantitative calculation of the concentrations, the peak areas are multiplied by the response factor (see section 4.4.2)

- of toluene, for the VOC analysis
- of hexadecane, for the fog analysis

and divided by the appropriate sample weigh-in:

## Equation 2

$$\text{Emission[ppm]} = Rf(\text{Toluene, C16}) \times \text{peak area [counts]} / 100 \times \text{sample weigh-in [mg]}$$

#### 4.5.2 Qualitative analysis

The individual peaks (> g/g) are classified with respect to their mass spectra and - if available - their retention indices (from the literature or in relation to a comparative analysis using n-alkanes).

Each MS-search result must be checked for plausibility before transferring into the result table. If a substance cannot be clearly identified, it is also possible to put a name with a question mark or an indication as to the substance class, if appropriate stopping points (e.g. typical mass fragments) permit appropriate conclusions.

To depict the differing certainty of the substance classification, the following conventions must be observed:

Example for designation	Explanation
Toluene, methylbenzene	Mass spectra and retention of the reference substance agree in practice (considered identified with great certainty)
?1,1-bis (p-tolyl) ethane 210 195 179 104	=> <u>preceding question mark</u> : With respect to mass spectra or retention, no clear classification is possible, but this substance is kept as a possibility (very similar). Significant mass fragments are indicated
?alcohol, 31 57 85	=> <u>question mark + substance class designation</u> : typical fragment or known fragment pattern give an indication of substance class
? 54 76 99 109	No conclusion as to the compound possible
Isomers paraffin fraction, boiling range "C16-C26	For "oil mountains", the substance class and the approximate boiling range, related to the n-alkane is to be indicated as the substance designation. The time of the mountain maximum is entered in the "retention time" space.
cyclohexanone + ?	An identified peak is overlapped by one or more unknown substances
Artifact	Peak that cannot originate from the sample or has emerged in the system

#### 4.5.3 Depiction of the analysis results

The gas chromatography result is transferred into an Excel table that includes at least the following data about the sample studied:

Header range	Result range
Exact designation of the material studied (material, charge)	Retention time
Component designation	Substance name
Producer/supplier	CAS number
Date of the material production	Percentage share of the peak
Date of the analysis	Concentration [ $\mu\text{g/g}$ ]
Weigh-in quantity [mg]	Comment on peak
Approximate sample dimensions	VOC (Fog) value
Part no.	VOC second value
	Comment on the analysis

##### Note on the field substance name

Different types of spellings of a substance, as are frequently offered by MS libraries, can be directly transferred, whereby one should make sure not to overload the substance name field with too many, often excessive designations. It is sufficient to indicate, in addition to the CAS designation, a maximum of 1-3 "useful" designations.

In the transfer of the chromatography results into the Excel data format, the observance of conventions is absolutely mandatory in order to enable electronic data transfer. Therefore, certain contents must be in defined Excel cells. The Excel printout in the appendix is useful in formation on this (Appendix 7.6)

The contract laboratory creates a written results report that includes the VOC and fog values as well as the list (Excel table) of the quantified substances.

Furthermore, the chromatogram printout of the VOC/fog analyses must also be attached. Moreover, the complete analysis tube data are to accompany on CD-ROM. This CD-ROM contains the following files:

- 2 chromatogram raw data files of the VOC determination
- 1 chromatogram raw data file of the fog determination
- chromatogram raw data files of the blank runs
- chromatogram raw data files of the calibration and control runs
- Excel files with the individual results of the VOC/fog analysis

The data format of the chromatogram files must, for compatibility reasons, be harmonized with the customer. With different chromatography evaluation software, this generally makes it possible to have a data exchange via the Export/Import function in the AIA format.

## 5 Validation parameters

### 5.1 Measured value dispersion for samples

The repeatability depends on the nature of the sample matrix, its composition and the volatility of the emittents.

The result especially depends on whether reproducible surfaces can be manufactured in the sample preparation. This can be more difficult, for example with a porous foam, than with a compact plastic sample.

The experiences with numerous measurements of different materials show that for the VOC value as a rule a dispersion of < 15% is achieved.

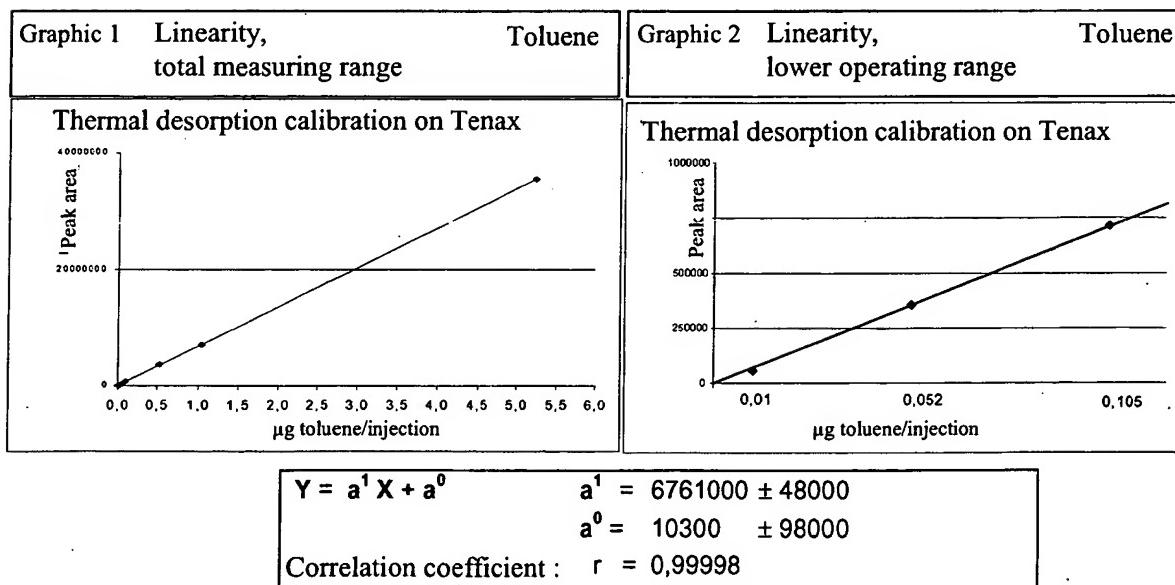
### 5.2 Example for determination limit / linearity

The sample-independent performance of the overall system is described in the example of the linearity of toluene: For this purpose toluene quantities defined with device combination 1 (Chapter 3.3) were analyzed in accordance with section 4.3 and the statistical parameters were determined from the peak areas.

Graphic 1 shows the linear curve of the toluene response up to the high concentration range. (5µg in a 30-mg sample would correspond to a 150-ppm sample).

Graphic 2 shows the linear curve of the three lower measuring points.

From the overall data of this measuring series, the following correlation values result:



For the lower operating range (statistically significant range, VB = 95%)

Verification limit: 0.005 µg  
Determination time: 0.02 µg

The statistical parameters were calculated according to DIN 32645<sup>9</sup>.

The determination and verification limits reproduce the ratios in a real sample measurement only conditionally. They are useful here only for reconstruction of the minimum performance requirements of the analytical system. For the assessment of the system qualification, the minimum requirements described in section 3.1 apply.

### 5.3 Dispersion and recovery of toluene

From the analyses of the control standard applied to Tenax, the toluene content was calculated. In this the following measured values resulted.

Number of measured values:	N=20
Number of measurement series:	6
Standard deviation	5.4 %
Average value of the recovery (Actual/reference value x 100)	102 %
Highest recovery	117%
Lowest recovery	85%

The measurement series was carried out in a period of approximately 6 weeks.

## 6 Error possibilities, known problems

### 6.1 Sample preparation

In the preparation, one must ensure that any contamination or unnecessary heating of the samples is prevented.

The samples must not be touched with the fingers or machined using heat-producing cutting technology (e.g. high-speed rotary saw).

For the most part, the use of knives (with changeable blades), pincers, cork borers is sufficient, and for hard samples scissors or tongs.

The cutting, weighing and transfer of the sample into the desorption tube must be done without interruption. The filled desorption tube must be placed immediately in the autosampler magazine in order to prevent loss of emissions.

The specific sample surface that must therefore be manufactured in a reproducible way also has a great influence. As a rule, a higher emission is also achieved with a greater sample surface. Since the VOC/fog value is always related to the weigh-in and not to the surface and the substances can be kept in different matrices, this correlation is therefore not necessarily linear.

<sup>9</sup> determined with: SQS-software for statistical quality control of analytical data, PERKIN-ELMER

## 6.2 Difficult samples with inconsistent surfaces

For some types of samples, it is difficult to prepare a reproducibly prepare a defined surface structure. In this case, under certain circumstances, greater measuring value dispersions occur (Chapter 5.1). This can be the case, for example with fleeces, large-pore foams or crumbly SMC materials.

In order to be able to take preparation problems into consideration for the evaluation of the analysis results, a note to this effect must be made in this case in the report. In uncertain cases, the sample preparation should be discussed with the purchaser.

## 6.3 Problems with the cooling system (KAS 3, Gerstel)

It was observed that when there is insufficient filling of the KAS liner with siliconized glass wool, a breaking through of highly volatile substances (including toluene) can occur. This then has an effect on the calibration that is not immediately recognizable.

A strong indicator for breaking through the liner is present if in the analysis of the control mix, the semi-volatile substances have little preliminary peaks (like with decane).

=> hint: Stuff additional glass wool in the liner.

By increasing the glass wool portion and increase of the peak areas and thus a better sensitivity can also be achieved. Consequently, it follows that when changing liners a recalibration must be done.

Caution: When liners are stuffed in too much, under certain circumstances, the carrier gas flow can no longer be maintained (pressure increases).

## 6.4 Problems with the thermal desorber (Turbomatrix ATD, Perkin Elmer)

- A cold spot can exist in the quartz liner between valve and condensation trap, which leads to minimal recovery of the least volatile emissions. This problem can be remedied by installing a heat-producing tool in the delivery of the turbomatrix.
- The quartz liner of the condensation trap must be de-activated since, otherwise it can lead to minimal recovery of 2-ethylhexanol and dicyclohexylamine.
- One must make sure that sufficient quartz wool (at least 0.5cm) is used in the transfer side of the condensation trap, since otherwise low-volatility substances can remain on the Tenax when the condensation trap is heated.
- When using metal desorber tubes, considerable losses of strongly polarized substances can occur.

## 6.5 Samples with high water content

If great quantities of water can be emitted from the sample, the possibility cannot be excluded that the liner cooled to -150 °C during the desorption partially or completely freezes.

=>Result:

Values are too low or the analysis is discontinued completely (pressure increase too high).

This effect occurs under certain circumstances, for example, in samples containing leather or natural fibers. => hint: reduce weigh-in amount.

## 6.6 Danger of misidentifying substances

In some cases there can be incorrect interpretations if substances with the selected analysis parameters cannot be separated or can barely be separated. Especially if substances with great differences in concentration elute only conjointly, the smaller peak can be overlooked.

Examples (this list is not exhaustive):

Substances	Significant mass fragments	Comments
Benzene / methyl-cyclopentane / n-butanol	78/ 69/ 31	
Vinyl acetate / butadiene-1,3		Equal mass spectra > danger of mixing up! Difference: Ret time; butadiene 1,3 approx. 3 minutes / vinyl acetate approx. 4 minutes
o-xylene cyclohexanone butylacrylate	91 98 73	Small quantities of cyclohexanone are under certain circumstances recognizable if one subtracts the p/m-xylene-MS from the o-xylene-MS.
p+m-xylene	91	
acetamide, N,N,-dimethyl methoxypropylacetate	44 72 87 43 58 72 87	

The lead mass fragments indicated here can also be used for testing on the particular substance.

## 7 Appendix

### 7.1 Material-specific weigh-in quantities

Unless otherwise specified, the sample weigh-in standard is  $30 \pm 5$  mg.

As a rule, samples in the form of strips that have been cut with a knife are to be weighed in. Weighing in is determined for the following materials:

Type of material	Weigh-in mg	Comments
Foam	$15 \pm 2$	Place material as loosely and unencumbered as possible in the tube. For foams, the weigh-in effect can be very high, therefore tight limits are necessary in this case. Sampling location: on the foam surface (because of possible influence via separating agents).
Fiber-bound materials (SMC, carbon fiber, etc.)	$60 \pm 20$	thicker plates are typically spaced inside the layer
Sheet-form samples	$30 \pm 5$	if possible weigh in as individual strips
Leather	$10 \pm 2$	In order to determine the influence of the usable area of the leather close to reality, and in order to take into consideration the effects of any existing sealing lacquer, for thick leather samples a part of the flesh-side tissue must be removed. In this way, the danger of freezing in the condensation trap that already exists in leather samples with a high water content is reduced.  Should the condensation trap still freeze after the aforesaid procedure, the weigh-in can be halved.
Lacquer	to be determined	Lacquers are applied to aluminum foil and the series conditions are dried accordingly. Film thickness: $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . 30 mm x 3 mm strips are cut out of the film, weighed in and analyzed (the aluminum area weight is to be subtracted from the weigh-in).  Lacquered film production: see 7.2
Adhesives/bonding materials, etc.	$30 \pm 5$	If possible weigh in as film strips in the application thickness  (coating on aluminum foil)

Reason for deviations from the prescribed weigh-ins should be recorded.

### 7.1.1 Procedure with multi-layer sandwich samples:

In order to minimize the test expense, it is permissible to analyze several associated layers conjointly. However, if the individual layers are relatively thick (more than approx. 0.5 mm), each layer material should be analyzed for itself. This is also helpful to be able to classify the emitted substances and introduce targeted remedial measures.

Moreover, one obtains a better certainty of result, since the emissions values can be related to the individual material in question and the layer thickness ratio in the sample preparation no longer has to be considered (=> better comparability in material development).

If uncertainties are to be expected because of the sample structure, each component must be analyzed for itself (example: thinner adhesive film on surface of foams with high coating thickness).

In the individual case, an analysis of the total sample cross-section can be logical and possible. In this case a plug is stamped out of the entire sample cross-section (diam. = 3 mm) and longitudinally cut in half. Half-plugs from different locations are analyzed.

If necessary, another type of test preparation can also be determined for special components. The selected sample preparation must be set in the report of results.

### 7.2 Manufacture of lacquer films for the thermal desorption analysis

In order to ensure a comparability and a measured value consistency, the lacquer drying conditions must be defined and if possible adapted to the series.

It is also a prerequisite that the series conditions in lacquering correspond to the processing specifications of the lacquer supplier.

For the production of lacquer films, the following procedure is determined:

- The lacquer is sprayed on a clean sheet of aluminum foil of DIN-A5 size, 30 µm thick.  
Dry film thickness in one-sheet systems:  $50 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  (even if this deviates from series thickness).  
Dry film thickness in multiple sheet systems: overall structure corresponding to the series layer thickness.
- The wet lacquers, after a short (approximating series) airing time, are burned in within a laboratory drying cabinet. In this, the exact burn-in temperature must be determined with a thermal sensor applied at sample thickness and documented.
- The drying oven must not be occupied with different types of samples at the same time. To prevent contamination, the oven must have been preheated at least two hours at 200 °C. The oven that has been preheated to the target temperature before the beginning of drying must only be opened briefly to insert the samples.
- Oven loading:
  - Samples only inserted on one level (medium insertion level)
  - Oven operating mode: partial circulating air with maximum turning ( $> 10 [1/\text{min}]$ )

Fresh air feeding	$10 \pm 5 \%$
- loading:	$1 \pm 0.2 [1/\text{m}]$

Example:

  - a. Oven volume =  $0.13 \text{ m}^3$ ,
  - b. lacquer area =  $0.12 \text{ m}^2$  (corresponds to 4 DIN-A5 areas)
  - c. oven loading =  $0.12 \text{ m}^2 / 0.13 \text{ m}^3 = 1 [1/\text{m}]$

For another oven volume, the sample surface must be adapted accordingly.

#### Oven drying time and oven temperature:

The burn-in temperature and duration results from the average value of the upper and lower limit of the processing window indicated in the processing specification.

The actual measured drying temperature and drying time must be recorded and indicated in the provision of samples. The samples for the series monitoring must also be manufactured at this temperature/burn-in time.

- After removal from the drying cabinet, the lacquers should air-dry for 24 hours at room temperature (max. 23 °C). Then the lacquer surface must be covered with aluminum foil and the samples packed in an airtight PE sack and sent to the analysis laboratory. Alternatively, the samples can be stored for up to 14 days after packing at a maximum temperature of -18 °C until delivery.
- The analysis laboratory takes two 30 mm x 3 mm strips from the lacquered film, weighs it in and transfers it directly into the thermal desorption tube.  
To determine the actual lacquer weigh-in, the aluminum foil area weight in question must be subtracted from the total weigh-in. Therefore, a blank sample of the aluminum foil used must be made available to the laboratory.

#### 7.2.1 Comment on the series lacquering

Since the amount of solvent remaining in the lacquer layer essentially depends on the drying conditions (in particular the temperature), the prescribed target temperature must absolutely be adhered to. Otherwise, one must count on an increased emission in the vehicle interior.

#### 7.2.2 Setting the sample preparation for wood lacquers

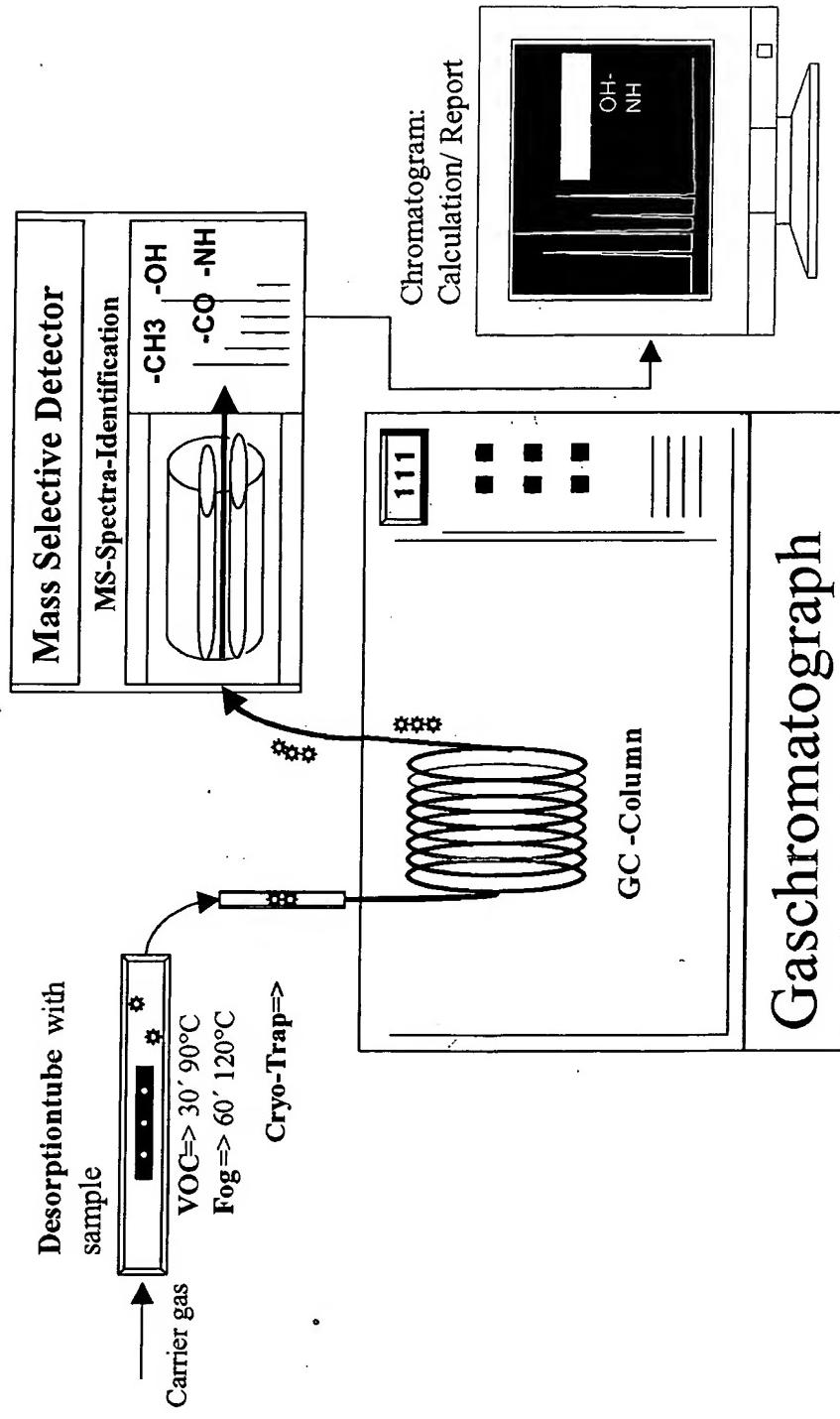
Wood lacquers that are used in the vehicle interior as a rule have very high coating thicknesses (approx. 800 µm). This type of lacquer is therefore not treated as "lacquer" ( $\Rightarrow$  50 µm film on aluminum), but is treated analogously to a plastic sample. The wood lacquers are applied to aluminum foil and dried according to the series conditions.

Film thickness:	800 $\pm$ 50 µm,
Thickness of the aluminum foil	30 µm (smooth surface).
Area:	approx. DIN A4
Air-drying time:	for air-drying lacquer systems: 5 days, room temperature, unless otherwise determined. Then the samples are to be packed airtight until the analysis (wrapped in aluminum foil and sealed in the PE sack).

A 10 mm x 3 mm square piece is cut from the lacquered film by the laboratory (weigh-in 30 mg  $\pm$  5 mg), weighed in without aluminum foil and transferred directly into the thermal desorption tube for analysis.

### 7.3 Scheme of thermal desorption analysis

#### Scheme of thermal desorption analysis



7.4 Example of a Control-Mix Chromatogram

Component	Ret. time	µg
Benzene	6.43	0.374
C7-N-alkane	7.4	0.391
Toluene	9.87	0.419
C8-N-alkane	11.16	0.404
P/M-xylene	14.55	0.407
O-xylene	15.73	0.478
C9-N-alkane	15.96	0.403
C10-N-alkane	21.06	0.412
2-ethylhexanol	22.37	0.445
C11-N-alkane	25.35	0.399
2,6-dimethylphenol	25.72	0.445
C12-N-alkane	28.96	0.418
C13-N-alkane	32.09	0.406
C14-N-alkane	34.75	0.406
Dicyclohexylamine	35.43	0.475
C15-N-alkane	36.77	0.414
C16-N-alkane	38.42	0.435
C17-N-alkane	39.84	0.425
2-2-(ethylhexyl)-adipate (=DOA)	47.34	0.436

Retention time

7.5 Excel report printout, cell assignment

See Excel Appendix Sheet A

7.6 Excel report printout, sample Excel report printout

See Excel Appendix Sheet B

**Excel report sample cell assignment**

## Result of thermal desorption analysis

Date created: 11/13/2001

File:	Filename of the GC run	Sample no.:	open
Path:	Storage directory path	External no.:	internal laboratory
Operator:	Name	Goods receiving:	Date for laboratory
Date:	Date analysis run	Sampling	Date for
Method:	Name of the GC analysis method	Production date:	Date for
Sample:	Accurate and meaningful sample designation: sample		
Information:	Additional sample info (weigh-in, dimensions, producer)		
Tube no.:	Sequence place number (desorption tube)	Ref. no.	Component part no. (if known)
VOC or Fog	Value of total emission in mg/g	Highest value	Total sum
		Second value	Total second value
Sum of the following identified substances in Retention Time (min.)	Substance name	CAS no.	Areas (%)
Minutes	Blank line	CAS no.	Area % portion of the substance
Minutes	Designation of the first substance	CAS no.	Area % portion of the substance
Minutes	Variable no. of lines (depending on the number of substances	CAS no.	Area % portion of the substance
Minutes	Description of the last substance	CAS no.	Area % portion of the substance
	Blank line		Total area %
	Sum of the identified or classified		Sum list mg/g
Comment:	Blank line		
	Comment field for overall evaluation of the sample		

The content of the gray shaded fields is defined and must be filled in if possible.

**Appendix B to VDA 278**

**Draft Sample for results report**

**Thermal desorption analysis**

**File:** 10991A.D  
**Path:** C:\HPCHEM\DATA\2001#5\  
**Operator:** kt  
**Date:** 5/10/2000  
**Method:** VOC  
**Sample:** PUR foil DCX2000, center console brown, Ch. no. 444000555  
**Info:** Company providing sample, LxWxH 3x3.5x0.5mm, 30.3 mg  
**Tube no.:** VOC

Ref. no.

Retention Time (min.)	Substance name	CAS no.	Highest value		Evaluation
			599 µg/g	578 µg/g	
3,82	2-propanone (CAS) \$\$ acetone	000067-64-1	0,2	1,4	
4,12	2-propanol, 2-methyl-(CAS) \$\$ tert-butyl alcohol	000075-65-0	0,8	5	
5,05	Acetic acid (CAS) \$\$	000064-19-7	0,4	2	
7,20	Butanoxime	000096-29-7	0,2	1	MAK: K2 odor-critical
15,60	1,3-dioxolane-2-one (CAS) \$\$ ethylene carbonate	000100-42-5	3,3	20	
19,22	? masses 73.99.105	000096-49-1	0,3	2	
21,97	2-ethyl-1-hexanol = "isoctanol" = isooctyl alcohol	000000-00-0	0,2	0,9	
22,38	Ethanone, 1-phenyl-(CAS) \$\$ acetophenone \$\$ phenyl methyl ketone	000104-76-7	0,2	1,0	
24,15	2-propenoic acid, 2-ethylhexyl ester (CAS) \$\$ 2-ethylhexyl acrylate \$\$ acrylic acid,	000098-86-2	0,2	1,1	
29,94	2-ethylhexyl ester	000103-11-7	5,7	34	
43,14	1,2-benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester (CAS) \$\$ dibutylphthalate \$\$ DBP	000084-74-2	46,8	280	
43,14	Oil (isooalkane), Ret. 35 - 50 min., boiling range approx. C14-C20		42,0	251	
	Sum of the identified or classified substances		100,0	599	

Comments:

	<b>Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen</b> zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen	VDA 278
---	---	------------

## Zweck

Das Analysenverfahren dient zur Ermittlung von Emissionen aus nichtmetallischen Materialien, die für Formteile in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen, zum Beispiel:

Textilien, Teppichböden, Klebstoffe, Dichtmassen, Schaumstoffen, Leder, Kunststoffteilen, Folien, Lacken oder Materialkombinationen.

Die Werkstoffe werden hinsichtlich Art und Menge der aus ihnen ausgasbaren organischen Substanzen charakterisiert.

Dazu werden zwei halbquantitative Summenwerte bestimmt, die eine Abschätzung der Emission von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Wert<sup>1</sup>) sowie den Anteil kondensierbarer Substanzen (Fog-Wert) ermöglichen. Ferner werden Einzelsubstanzen der Emission bestimmt.

Bei der Analyse werden die Proben thermisch extrahiert, die Emissionen gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektroskopisch detektiert.

Das vorliegende Prüfverfahren liefert Werte, die nur für die hier beschriebenen Bedingungen gültig sind. Die Ergebnisse, die sich mit dieser Methode erzielen lassen, sind nicht geeignet

- weitergehende Abschätzungen bezüglich einer irgendwie gearteten gesundheitlichen Beurteilung der emittierten Substanzen zu tätigen,
- in irgendeiner Form als Basis zur Abschätzung von Konzentrationen zu dienen, die im Innenraum eines kompletten Fahrzeuges im Stand, im Fahrbetrieb oder in einem fahrbetriebsähnlichen Zustand gefunden werden können.

## Begriffe

Emission, nichtmetallische Werkstoffe, Thermodesorptionsanalyse (TDS), VOC-Wert, Fog-Wert.

<sup>1</sup> VOC-Wert = Volatile Organic Compounds

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Definitionen</b>	<b>3</b>
1.1	Thermodesorptionsanalyse	3
1.2	VOC-Wert nach VDA 278	3
1.3	Fog-Wert nach VDA 278	4
<b>2</b>	<b>Probennahme, Lagerung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Analysensystem, Geräteparameter</b>	<b>5</b>
3.1	Mindestanforderungen an prinzipiell geeignete Gerätésysteme	5
3.2	Eignungsgeprüfte Thermodesorptionssysteme	5
3.3	Beispiele für eignungsgeprüfte Gerätekombinationen:	6
<b>4</b>	<b>Durchführung der Analyse</b>	<b>10</b>
4.1	Reinigung der Desorptionsrohre	10
4.2	Überprüfung des Systems	10
4.3	Kalibrierung	12
4.4	Ablauf der Proben-Analysen	15
4.5	Chromatographische Auswertung	16
<b>5</b>	<b>Validierungskenngrößen</b>	<b>19</b>
5.1	Messwertstreuung bei Proben	19
5.2	Beispiel für Bestimmungsgrenze / Linearität	19
5.3.	Streuung und Wiederfindung von Toluol	20
<b>6</b>	<b>Fehlermöglichkeiten, bekannte Probleme</b>	<b>20</b>
6.1	Probenpräparation	20
6.2	Schwierige Proben mit uneinheitlicher Oberfläche	21
6.3	Probleme mit dem Kaltaufgabesystem (KAS 3, Fa. Gerstel)	21
6.4	Probleme mit dem Thermodesorber (Turbomatrix ATD, Fa. Perkin Elmer)	21
6.5	Proben mit hohem Wassergehalt	21
6.6	Verwechslungsgefahr bei der Substanzidentifikation	22
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>23</b>
7.1	Materialienspezifische Einwaagemengen	23
7.2	Herstellung von Lackfilmen für die Thermodesorptionsanalyse	24
7.3	Skizze Thermodesorptionsanalyse	26
7.4	Beispiel eines Kontrollmix-Chromatogrammes	27
7.5	Excel-Report Ausdruck, Zellenbelegung	28
7.6	Excel-Report Ausdruck, Muster Excel-Report-Ausdruck	28

## 1 Definitionen

### 1.1 Thermodesorptionsanalyse

Bei der Thermodesorptionsanalyse (TDS) werden geringe Materialmengen in einem Glasrohr definiert aufgeheizt, die dabei emittierenden flüchtigen Substanzen mit Hilfe eines Inertgas-Stromes in einer Kühlfalle eines Temperatur-programmierbaren Verdampfers kryofokusiert.

Nach Beendigung der Ausheizphase wird die Kühlfalle rasch auf 280°C erhitzt. Dabei verdampfen die fokussierten Substanzen. Sie werden anschließend in der gaschromatographischen Trennsäule aufgetrennt und massenspektroskopisch detektiert.



Anhang 0 zeigt den schematischen Aufbau der Thermodesorptionsanalyse.

Durch Kalibration mit Bezugssubstanzen ist eine halbquantitative Abschätzung der Emission, ausgedrückt in „ $\mu\text{g/g}$ “<sup>2</sup>, möglich.

Als quantitative Bezugssubstanzen werden Toluol für die VOC-Analyse und n-Hexadecan für den Fog-Wert verwendet.

Anhand von Massenspekten und Retentionsindizes können Substanzpeaks zugeordnet werden.

### 1.2 VOC-Wert<sup>3</sup> nach VDA 278

Der VOC-Wert nach VDA278 ist die Summe der leicht- bis mittelflüchtigen Substanzen. Er wird als Toluoläquivalent berechnet. Mit der hier beschriebenen Methode werden Substanzen im Siede- bzw. Elutionsbereich bis n-Eicosan (C20) erfaßt und ausgewertet.

Von diesen Substanzen ist anzunehmen, dass sie bei einer Analyse der Fahrzeuginnenraumluft nachweisbar sind.

Zur Analyse wird die Probe 30 Minuten bei 90°C erhitzt. Der VOC-Wert wird als Doppelbestimmung ermittelt.

Als Ergebnis wird der höhere Wert der Zweifachbestimmung angegeben.

<sup>2</sup>  $\mu\text{g}$  Substanz pro g Einwaage, die bei diesen Bedingungen ausgetrieben + detektiert werden. Es handelt sich hier nicht um eine echte Gehaltsangabe!

<sup>3</sup> VOC-Wert = Volatile Organic Compounds = leichtflüchtige Substanzen. Dieser VOC bezieht sich ausschließlich auf das hier beschriebene Verfahren und ist mit VOC-Angaben anderer Verfahren nicht vergleichbar!

### 1.3 Fog-Wert nach VDA 278

Zur Bestimmung des Fog-Wertes wird im Anschluss der VOC-Analyse die zweite Probe im Desorptionsrohr belassen und nochmals 60 Minuten bei 120°C erwärmt.

Der Fog-Wert ist die Summe der schwer flüchtigen Substanzen, die ab einschließlich der Retentionszeit von n-Hexadecan eluieren. Er wird als Hexadecan-Äquivalent berechnet.

Es werden Substanzen im Siedebereich der n-Alkane „C16“ bis „C32“ erfasst.

Diese Substanzen können bei Raumtemperatur leicht kondensieren und wesentlich zum Foggingbeschlag an der Windschutzscheibe beitragen.

## 2 Probennahme, Lagerung

Der Zeitpunkt der Probennahme für die Analyse ist so zu wählen, dass das Materialalter dem kürzest möglichen Anlieferungszustand des Einbauteiles im Endmontagewerk entspricht.

Beispiel:

Ein Schaummaterial wird in der Regel innerhalb von 2 bis 12 Tagen nach dem Schäumen im Automobilwerk angeliefert. Die Analyse ist dann mit einer Schaumprobe durchzuführen, die maximal 2 Tage ablaufen konnte. Es ist immer vom ungünstigsten möglichen Fall („worst case“) auszugehen.

Für die Untersuchung wird eine repräsentative Probe entnommen. Es darf keine Kontamination erfolgen. Jede Probe ist luftdicht in eine Alu-Verbundfolie<sup>4</sup> einzuschweißen.

Wahlweise ist die Probe zweifach in dicker Alufolie (30 µm) vollständig und luftdicht einzupacken, wobei die Ränder mehrfach gefalzt werden. Die Probe wird zusätzlich in einem Polyethylenbeutel versiegelt und kann so zum Labor verschickt werden. Dort erfolgt die weitere Lagerung bis zur Analyse bei höchstens –18°C.

Nähere Hinweise zu der Handhabung des Untersuchungsgutes und der Probenvorbereitung sind in den Anhängen 1 + 2 beschrieben.

Anhang 7.1: Festlegung der Probeneinwaagen verschiedener Materialien.

Anhang 7.2: Festlegungen zur Herstellung von Lackfilmen.

<sup>4</sup> Beispiele für Bezugsadressen für Alu-Verbundfolie (Exportfolie nach DIN 55531-1):

Fa. Flöter, 71735 Ebendingen-Nußdorf oder

Fa. Nawrot, 51688 Wipperfürth

### 3 Analysensystem, Geräteparameter

#### 3.1 Mindestanforderungen an prinzipiell geeignete Gerätesysteme

- Direkt gekoppeltes Thermodesorptionssystem/ GC-System.
- Gaschromatograph (eine elektronische Regulierung der Pneumatik wird dringend empfohlen).
- Temperaturprogrammierbare Kryofokusierung mit Split
- Massenspektrometrischer Detektor, Massenspektrenbibliothek
- Desorberrohre mit inerter Glasoberfläche, Innendurchmesser 4-5 mm.
- Chromatographische Quarzkapillartrennsäule: Stationäre Phase: 5%-Phenyl-Methyl-Siloxan
- Software für die Gerätesteuerung
- Chromatographische Software für die Auswertung, mit der Möglichkeit Rohdatenfiles ins AIA-Format zu exportieren.
- Die Wiederfindungsraten der Einzelsubstanzen (berechnet als Toluoläquivalent) des im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Kontrollgemisches müssen bei VOC-Bedingungen zwischen 60 und 140% liegen, wobei die Wiederfindung des Toluols mindestens 80%, maximal 120% betragen darf.
- Folgende **Erfassungsgrenzen** (DIN32645, Vertrauensbereich: VB=95%) müssen unterschritten werden können:

im VOC-Lauf	Toluol	< 0,04 µg, und	Eicosan (C20)< 0,06 µg
im Fog-Lauf	N-Alkan C32	< 0,2 µg	

Zur Bestimmung der Erfassungsgrenzen werden verschiedene Gehalte der in Methanol (für VOC-Lauf) bzw. N-Pentan (für Fog) gelösten Testsubstanzen in Tenax-gefüllte Desorberrohre injiziert und bei 280 °C desorbiert. Splitverhältnisse und GC-Bedingungen entsprechen dabei den VOC bzw. Fog-Methodenparametern. Siehe auch Kapitel 5.2.

#### 3.2 Eignungsgeprüfte Thermodesorptionssysteme

<u>Hersteller</u>	<u>Produktbezeichnung</u>
Fa. Gerstel Mühlheim	TDSA mit KAS-3, KAS-3+, KAS-4
Fa. Perkin-Elmer Überlingen	Turbomatrix (A)TD

### 3.3 Beispiele für eignungsgeprüfte Gerätekombinationen:

Gerät	Gerätekombination Beispiel1	Gerätekombination Beispiel 2
<b>Thermodesorptions einheit</b>	TDSA, Fa. Gerstel	Turbomatrix ATD, Fa Perkin-Elmer
	Glas-Desorptionsrohre: Durchmesser: Außen = 6 mm, Innen = 4 mm	Glas-Desorptionsrohre, Durchmesser: Außen = 6 mm, Innen = 4 mm
<b>Gaschromatograph</b>	HP6890 mit elektronischer Druckregulation (EPS), Fa. Agilent	Autosystem XL, Fa. Perkin-Elmer
	Ohne Detektor-Split	Säulenendsplit: MSD/FID=1:1 desaktivierte Kapillare zum MSD: 3,6m(l) / 0,15µm(ID) FID: 2m(l) / 0,15µm(ID)
<b>Trägergas</b>	Helium 5.0, nachgereinigt mit Megasorb-Gasreiniger, Fa. Messer Griesheim	Helium 5.0
<b>Trennsäule</b>	50 m x 0,32 mm, 0,52 µm 5% Phenyl-Methyl-Siloxane HP Ultra 2 (19091B-115)	50 m x 0,32 mm, 0,52 µm 5% Phenyl-Methyl-Siloxane HP Ultra 2 (19091B-115)
<b>Kühlfalle</b>	KAS 3, Fa. Gerstel, Glass Liner: glatte Ausführung, gefüllt mit desaktivierter Quarzwatte (Kat.-Nr 842010)	im Turbomatrix integriert, desaktivierter Quarzglas-Liner (2,8 mm Innendurchmesser) gefüllt mit 0.5 cm Quarzwolle, 2cm Tenax TA und 1cm Quarzwolle (in Desorptionsrichtung)
<b>Detektoren</b>	Massenselektiver Detektor (MSD): HP5972A, Fa. Agilent	Massenselektiver Detektor: Turbomass + Flammenionisationsdetektor (FID), Fa. Perkin-Elmer
<b>Auswertesoftware</b>	Chemstation G1701BA, MS-Excel97,  Wiley7N/ NIST-MS-Spektrenbibliothek	Turbomass 4.1.1, MS-Excel2000,  Wiley7N/ NIST-MS-Spektrenbibliothek

## 3.3.1 VOC-Analysenlauf, Einstellungen der Geräteparameter

Einheit	Gerätekombination 1	Gerätekombination 2
<b>Thermodesorptions-einheit</b>	<u>TDSA</u> Sample Mode Sample Remove Flow-Mode Splitless <sup>5</sup> Initial Temp. 20°C Delay Time 1 Minute 1 <sup>st</sup> Rate 60 K/Min. 1 <sup>st</sup> Final Temp. 90°C 1 <sup>st</sup> Final-Time 30 Minuten Transferline 280°C GC-Run-Time 67 Minuten	<u>Turbomatrix</u> Temp.: Valve/Tube: 280 °C Tube: (VOC) 90°C 30 min (2 Stage Desorption) 1 min (Purge) Flow: 14 psi (Säulenvordruck) 20 ml (Desorb) 22 ml (Inlet) 19 ml (Outlet)
<b>Parameter für Kühlfallen</b>	Flow Mode Split 1:30 Initial Temp. -150 °C 1 <sup>st</sup> Rate 12 K/sec 1 <sup>st</sup> Final Temp. 280°C 1 <sup>st</sup> Final Time 5 Minuten Equilibration Time 1 Minute	<u>Trap:</u> -30°C (low) 280°C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)
<b>Geräteparameter Gaschromatograph (GC)</b>	Transferline zum MSD 280°C Ofentemperaturprogramm: 40°C, 2 Min. isotherm, 3 K/Min. bis 92°C 5 K/Min. bis 160°C 10 K/Min. bis 280°C, 10 Min. isotherm (Gesamtaufzeit: ca. 59 Minuten)	<u>Flußgeschwindigkeit:</u> 1,3 ml/Min. <u>Pneumatik (EPS):</u> Constant Flow-Mode Ergibt sich aus Flow der Thermodesorptionseinheit
<b>Einstellungen Massenspektrometer (MSD)</b>	Beginn Datenaufnahme: 3,0 Minuten Eichung der Massen: Standard-Spectra-Autotune (bei 100°C Ofentemp. gemessen) Scan-Modus (low/high-mass): 29-280 amu, > 3 Scans/s MS-Treshold: 100	
<b>Einstellungen FID</b>		Temperatur: 320°C O <sub>2</sub> -Flow: 45 ml/min H <sub>2</sub> -Flow: 450 ml/min Attenuation: -6 Range: 1
<b>Auswertung</b>	qualitative und quantitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm (TIC)	qualitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm; Quantifizierung über das FID-Chromatogramm

<sup>5</sup> An dieser Stelle liegt technisch bedingt dennoch ein Zwangssplitstrom von ca. 3 ml/min an.

## 3.3.2 Geräteparameter für Fog-Analysenlauf

Einheit	Gerätekombination 1		Gerätekombination 2
<b>Thermodesorptions-einheit</b>	<b>TDSA</b> Sample Mode      Sample Remove Flow-Mode        Splitless Initial Temp.    20°C Delay Time       1 Minute 1 <sup>st</sup> Rate        60 K/Min. 1 <sup>st</sup> Final Temp. 120°C 1 <sup>st</sup> Final-Time   60 Minuten Transferline      280°C GC-Run-Time      57 Minuten		<b>Turbomatrix</b> Temperatur: Valve/Tube: 280 °C Tube: (Fog) 12°C 60 min (2 Stage Desorption) 1 min (Purge) Flow: 14 psi (Säulenvordruck) 20 ml (Desorb) 22 ml (Inlet) 19 ml (Outlet)
<b>Kühlfalle</b>	Flow Mode Split    1:30 Initial Temp.     -150 °C 1 <sup>st</sup> Rate           12 K/sec 1 <sup>st</sup> Final Temp.   280°C		Trap: -30°C (low) 280°C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)
<b>Gaschromatograph (GC)</b>	Transferline zum MSD Ofentemperaturprogramm: (Gesamtaufzeit ca. 48 Minuten)		280°C 50°C, 2 Min. isotherm, 25 K/ Min. bis 160°C 10 K/Min. bis 280°C, 30 Minuten isotherm
	<b>Flußgeschwindigkeit:</b> 1,3 ml/Min. <b>Pneumatik (EPS):</b> Constant Flow-Mode		Ergibt sich aus Flow der Thermodesorptionseinheit
<b>Einstellungen Massenspektrometer</b>	Beginn Datenaufnahme Eichung der Massenachse Scan-Modus (low/high-mass) MS-Treshold		ab 12,5 Minuten Standard-Spectra-Autotune (bei 100°C Ofentemp.) 29-370 amu, mit 2,3 Scans/s 100
<b>Einstellungen FID</b>			Temperatur: 320°C O <sub>2</sub> -Flow: 45 ml/min H <sub>2</sub> -Flow: 450 ml/min Attenuation: -6 Range: 1
<b>Auswertung</b>	qualitative und quantitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm		qualitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm; Quantifizierung über das FID-Chromatogramm

## 3.3.3 Geräteparameter für Kalibrier- und Kontroll-Lösung

	Gerätekombination Beispiel 1	Gerätekombination Beispiel 2
<b>Thermodesorptions-einheit</b>	<u>TDSA</u> Sample Mode: Sample Remove Flow-Mode: Splitless Initial Temp. 20°C Delay Time 1 Minute 1 <sup>st</sup> Rate 60 K/min 1 <sup>st</sup> Final Temp. 280°C 1 <sup>st</sup> Final-Time 5 Minuten Transferline zum KAS 280°C	<u>Turbomatrix</u> Temperatur: Valve/Tube: 280 °C Tube: 280°C 30 min (2 Stage Desorption) 1 min (Purge)  Flow: 14 psi (Säulenvordruck) 20 ml (Desorb) 22 ml (Inlet) 19 ml (Outlet)
<b>Kühlfalle</b>	Flow Mode Split 1:30 Initial Temp. -150 °C 1 <sup>st</sup> Rate 12 K/sec 1 <sup>st</sup> Final Temp. 280°C 1 <sup>st</sup> Final Time 5 Minuten Equilibration Time 1 Minute	Trap: -30°C (low) 280°C (high) 20 min (hold) 40 °C/s (rate)
<b>Auswertung</b>	qualitative und quantitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm	qualitative Auswertung über das Total-Ionen-Chromatogramm;  Quantifizierung über das FID-Chromatogramm

Parameter für Gaschromatograph bei Kalibrier- und Kontroll-Analysenlauf:

Für die Toluol-Kalibrierung und die Analyse des Kontrollmixes werden die gleichen Parameter wie für den VOC-Probenlauf eingestellt. Lediglich der Beginn der Datenerfassung beginnt später, erst ab ca. 5,5 Minuten, um den Methanolpeak auszublenden.

Die Hexadecan-Kalibrierung wird mit den GC-Bedingungen des Fog-Analysenlaufes durchgeführt.

Die GC-Läufe können gegenüber den Probenläufen verkürzt werden, indem das Ofentemperaturprogramm nach der Elution der Kalibriersubstanzen abgebrochen wird.

## 4 Durchführung der Analyse

### 4.1 Reinigung der Desorptionsrohre

Es dürfen nur vollkommen kontaminationsfreie Desorberrohre verwendet werden. Auch neu beschaffte Desorptionsrohre müssen vor dem ersten Einsatz sorgfältig gereinigt werden. Hierfür sind geeignete Verfahren anzuwenden.

Für Glasrohre wird folgende Vorgehensweise empfohlen:

Zur Reinigung sind die Rohre mehrere Stunden, am besten über Nacht, in einer alkalischen Reinigungslösung<sup>6</sup> zu lagern.

Danach werden sie gründlich, zuerst unter fließendem heißen Wasser mindestens eine Minute, dann nochmals mit Demi-Wasser ausgespült.

Anschließend werden die Rohre im Trockenschrank (ca. 45 Minuten bei 105 °C) getrocknet und bis zum Gebrauch kontaminationsfrei (luftdicht in Alufolie verpackt) aufbewahrt.

### 4.2 Überprüfung des Systems

Die Überprüfung der Funktion des Gerätesystems erfolgt durch Analyse einer Kontrollstandardlösung innerhalb der Probenserien (siehe 4.2.1).

Die Kontrollstandardlösung enthält unpolare, polare basische und saure Komponenten, die bei unerwünschten Adsorptionseffekten ein merkliches Peak tailing aufweisen würden.

Ferner ist so feststellbar, ob Substanzverluste durch Undichtigkeiten auftreten.

Eng aufeinanderfolgende Peaks, wie z.B. o-Xylol und n-Nonan, dienen zur Überprüfung der Trennleistung der Chromatographiesäule. Bei den gewählten chromatographischen Bedingungen müssen diese beiden Substanzpeaks nahezu Basislinien-getrennt sein.

Alle Substanzen dieser Kontrollmischung müssen beim Suchlauf in der Massenspektrenbibliothek eindeutig identifiziert werden.

Die Leistungsfähigkeit des massenspektroskopischen Detektors wird durch Massen- und Empfindlichkeits-Tuning sichergestellt, wobei die vom Hersteller geforderten Spezifikationen erreicht werden müssen. Ebenso muss zur Überprüfung der Dichtigkeit des Gesamtsystems ein Air-/ Water-Check durchgeführt werden.

Ferner ist das Gesamt-TDS/GC - System auf mögliche Memory-Effekte zu überprüfen, indem mindestens vor jeder Probenserien mit einem leeren Desorptionsröhren ein Blindlauf durchzuführen ist.

Falls negative Effekte, wie z.B. starkes Peak tailing, störende Blindlauf-Peaks oder signifikanter Substanzverlust auftreten, muss das System gereinigt werden. Gegebenenfalls ist ein Austausch von GC-Säule, Glas-Liner, Transferline oder der Dichtungen erforderlich.

Es empfiehlt sich, die Ergebnisse der Kontrollläufe zu jeder Probenserien im Rahmen der Qualitätskontrolle zu dokumentieren (Regelkarte). Als Kontrollgrößen bieten sich z.B. an:

- Peakflächen-Verhältnisse der Kontrollsubstanzen,
- Konzentrationen der Kontrollsubstanzen als Toluol-Äquivalente berechnet,
- die Retentionszeiten.

<sup>6</sup> Bewährt hat sich der alkalische Labor-Glasreiniger „SODOSIL RA8“ (Fa. Riedel-deHaen).

#### 4.2.1 Herstellung der Kontroll-Lösung

Folgende in Methanol gelöste Substanzen haben sich für die Systemkontrolle als geeignet erwiesen (Auflistung in der Elutionsreihenfolge unter VOC-Bedingungen):

Tabelle 1 Kontrollmix

Retentionsindex <sup>7</sup>	Komponente	Retentionsindex	Komponente
670	Benzol	1100	n-Undecan
700	n-Heptan	1110	2,6 Dimethylphenol
766	Toluol	1200	n-Dodecan
800	n-Octan	1300	n-Tridecan
870	p-Xylol	1400	n-Tetradecan
895	o-Xylol	1435	Dicyclohexylamin
900	n-Nonan	1500	n-Pentadecan
1000	n-Decan	1600	n-Hexadecan
1030	2-Ethylhexanol-1	2390	Di-(2-ethylhexyl)-adipat

Vorschlag zur Vorgehensweise bei der Herstellung:

Von jeder Komponente<sup>8</sup> werden  $220 \pm 20$  mg in ein Glasgefäß (z. B. 5 ml Rollrandglas) auf 0,1 mg genau eingewogen. Von diesem Mix werden ca. 100 mg in einen 50 ml- Messkolben übergeführt und gewogen (Waagengenauigkeit  $\pm 0,1$  mg). Anschließend wird bis kurz unterhalb der Eichmarke des Messkolbens Methanol (p.a.) hinzugegeben, der Kolben verschlossen und vorsichtig geschüttelt bis sich alle Lösemitteltröpfchen vollständig im Methanol gelöst haben. Dann wird der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt und nochmals geschüttelt.

Für den Kontroll-Lauf müssen 4 µl dieser Lösung (gemäß Kapitel 4.3.2) in ein Tenaxdesorptionsrohr injiziert werden, so daß sich von jeder Komponente ca.  $0,45 \pm 0,1$  µg im Desorptionsrörchen befinden.

Die Retentionszeiten der in dieser Mischung vorhandenen n-Alkane sind als Anhaltspunkte geeignet, den Retentionsindex unbekannter Substanzpeaks zu ermitteln und können somit zu einer zusätzlichen Absicherung der MS-Identifikation bei den Probenläufen herangezogen werden.

#### 4.2.2 Haltbarkeit der Kontroll-Lösung

Die Kontroll-Lösung ist bei sachgerechter Lagerung (gekühlt bei max. 8°C) mindestens drei Monate haltbar.

<sup>7</sup> Bei den hier angegebenen auf n-Alkane bezogenen Retentionsindizes handelt es sich um Zirka-Angaben.

<sup>8</sup> Reinheit der eingesetzten Substanzen: soweit erhältlich als GC-Bezugssubstanzen oder besser als 98%

## 4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt nach dem Verfahren der externen Standard-Methode. Hierzu wird je ein mit *Tenax TA* gefülltes Desorptionsröhren mit einer Kalibrierlösung beaufschlagt.

### 4.3.1 Kalibrierlösungen

Es werden zwei Kalibrierlösungen benötigt:

1. für die VOC-Analyse ca. 0,5 µg/µl Toluol (p.a.) in Methanol (p.a.)
2. für die Fog-Analyse ca. 0,5 µg/µl n-Hexadecan (p.a.) in Methanol (p.a.)

In einen 50 ml Messkolben werden jeweils ca. 25 mg ( $\pm 0,1$  mg genau) Toluol bzw. n-Hexadecan eingewogen, der Messkolben mit Methanol bis kurz unterhalb der Eichmarke aufgefüllt, verschlossen und gut geschüttelt. Anschließend wird der Kolben bis zur Eichmarke vollständig mit Methanol gefüllt und nochmals geschüttelt.

Die Kalibrierlösungen sind bei gekühlter Lagerung mindestens 3 Monate haltbar.

Die Gewährleistung der Richtigkeit der Konzentration ist Bestandteil der Qualitätskontrolle des Laboratoriums.

### 4.3.2 Aufgabe der Kalibrier- bzw. Kontroll-Lösung auf Tenax

Ein mit Tenax TA gefülltes Desorptionsrohr wird an eine Injektionsvorrichtung angeschlossen, die es ermöglicht, während der Aufgabe der Kalibrierlösung einen kontrollierten Inertgasfluss (Helium 5.0) durch das Röhrchen zu gewährleisten.

Bewährt haben sich z.B. Konstruktionen aus Septumverschraubungen ausgedienter GC-Injektoren oder ein mit Adapter versehener septumfreier Kaltaufgabekopf (Fa. Gerstel). Letzterer hat den Vorteil, dass die Totvolumina relativ gering sind und somit weniger Verluste auftreten können.

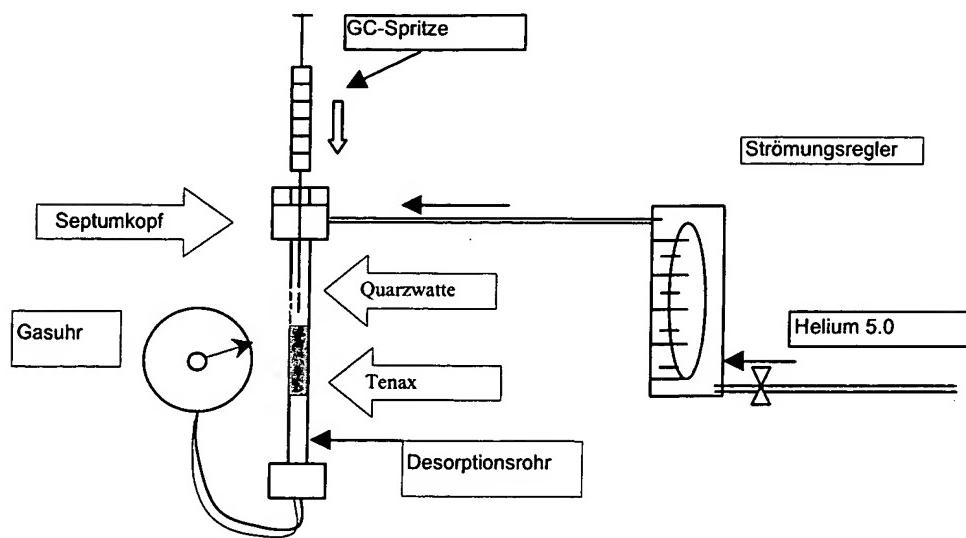
Zur Kontrolle des Helium-Flusses sollte ein einfacher regelbarer Strömungsmesser vorgeschaltet werden.

Dem Desorptionsröhren sollte eine Gasuhr zur Kontrolle des durchgeflossenen Gesamtvolumens und zur Überprüfung auf Dichtigkeit nachgeschaltet werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit ist auf ca.  $0,7 \pm 0,3$  l/min einzustellen, die Gesamtdurchflussmenge soll ca. 2,5 – 3 Liter betragen. Die aufgebrachte Methanolmatrix wird damit weitestgehend entfernt, wogegen Toluol bzw. Hexadecan auf dem Tenax verbleiben.

Abbildung 1 zeigt die Anordnung einer entsprechenden Probenaufgabeapparatur.

Abb. 1 Apparatur zur Kalibrierlösungsaufgabe



Von der auf Raumtemperatur gebrachten Kalibrierlösung werden 4 µl mit einer 10 µl-GC-Spritze blasenfrei aufgezogen und langsam (ca. 5-10 Sekunden) in den Glaswattebausch injiziert. Die Inertgasströmung ist dabei eingeschaltet.

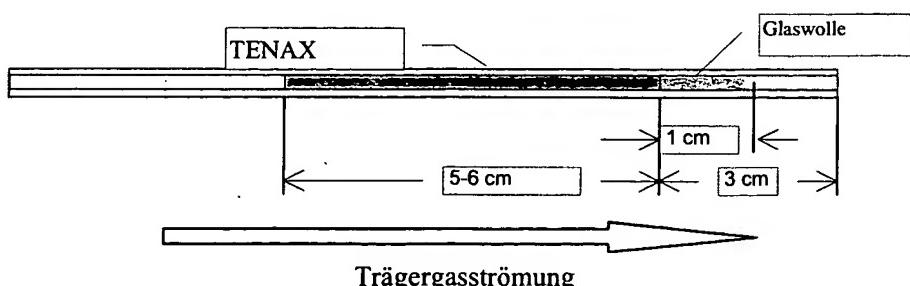
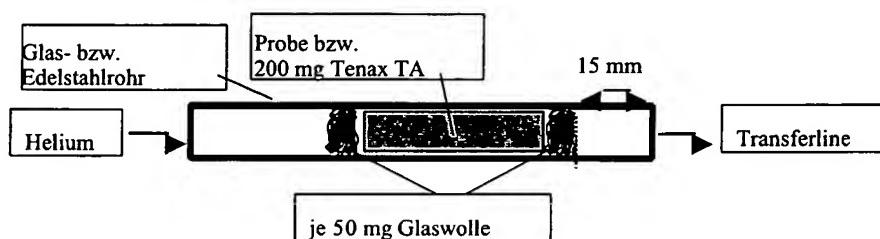
Um Verluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Kalibrierlösung direkt in den Glaswattebausch hinein zu injizieren. Andernfalls ist verstärkt mit Messwertschwankungen zu rechnen.

#### 4.3.3 Tenax-Desorptionsrohr:

Hinsichtlich der Packungsdichte und Menge wird auf die Empfehlungen der Gerätehersteller verwiesen. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Tenaxpackung das Rohr so ausfüllt, dass sie von der Heizzone des Desorptionsofens vollständig erfasst werden kann.

##### a) Beispiel für Desorptionsrörchen des TDSA-Systems der Fa. Gerstel

Für die Rörchen des Gerstel-TDSA-Gerätes sollte die Tenaxfüllung eine Länge von ca. 5-6 cm aufweisen. Transferline-seitig ist für die Tenaxfüllung ein Abstand von ca. 3 cm vom Rohrende einzuhalten, um zu vermeiden, dass die Transferline in die Füllung hineinragt. Oberhalb der Tenaxschicht befindet sich ein ca. 1cm langer deaktivierter (silanisierter) Glaswattebausch, in den die Kalibrierlösung injiziert wird.

**Abb. 2 Tenaxfüllung im Desorptionsrohr (Fa. Gerstel)****b) Beispiel für Desorptionsröhrlchen des Turbomatrix-Systems der Fa. Perkin Elmer****Abb. 3 Befüllung im Desorptionsrohr (Fa. Perkin-Elmer)**

Das Thermodesorptionsröhrlchen wird mit 200mg Tenax TA gefüllt. Transferlineseitig werden ca. 50 mg desaktivierter Glaswolle eingefüllt und trägergasseiteitig mit ca. 50 mg Glaswolle abgeschlossen.

Während für die Tenax befüllten Röhrlchen Edelstahlröhrlchen zum Einsatz kommen, empfiehlt es sich, für die Thermodesorption von Werkstoffproben Glaskröpfchen bzw. mit Teflon ausgekleidete Edelstahlröhrlchen zu verwenden.

Die Tenaxfüllung ist den Herstellerangaben entsprechend zu konditionieren und muss sich in einem qualitativ einwandfreien Zustand befinden.

Tenax kann je nach Beanspruchung im Laufe der Zeit altern.

Die Qualität der Tenaxröhrlchen muss mit geeigneten Maßnahmen (z.B. Sichtkontrolle + Blindlauf) sichergestellt sein.

## 4.4 Ablauf der Proben-Analysen

### 4.4.1 Zuschneiden und Einwiegen der Proben ins Desorptionsröhren

Von jeder Probe werden zwei Röhrchen mit der für das Material vorgeschriebenen Einwaagemenge befüllt:

Rohr A: erster VOC-Analysenlauf

Rohr B: zweiter VOC Analysenlauf + anschließender Fog-Lauf.

Tiefgefrorene Proben müssen, um Kondensation von Luftfeuchte zu vermeiden, vor dem Wiegen wieder Raumtemperatur erlangt haben, bevor der PE-Beutel geöffnet wird.

Die Einwaagemenge der Proben hängt von der Art des zu untersuchenden Materials ab (siehe Anhang 7.1). Erforderliche Genauigkeit:  $\pm 0,1$  mg.

#### Probeneinwaage:

Materialspezifische Festlegungen sind im Anhang 7.1 zusammengefaßt !

Wegen der Verschiedenartigkeit der möglichen Probenmaterialien kann keine allgemeingültige Vorschrift für die Probendimensionierung festgelegt werden.

Beim Zuschneiden der Probe sollte eine möglichst zusammenhängende „flächige“ Dimension angestrebt werden.

Es ist **nicht** das Ziel, durch Zerkleinerung die größtmögliche Oberfläche zu erhalten. Als Orientierung dient folgende Vorgehensweise:

Der Innendurchmesser (4 mm) des Desorptionsröhren kann wegen der Dicke der Probe nicht vollständig ausgenutzt werden. Die temperierte Zone des Röhrchens und somit maximale Probenlänge beträgt etwa 4 cm. Um eine möglichst große Fläche einzubringen, sollte beim Zuschnitt der Probe zuerst der Durchmesser des Probenaufgaberröhrens weitestgehend genutzt werden. Dies ist meist bis zu einer Probenbreite von ca. 3 mm möglich. Die Länge und Dicke der Probe sind variabel, wobei die vorgeschriebene Einwaagemenge (Anhang 7.1) maßgeblich ist. Dabei sollte die Probe eher lang zugeschnitten werden und dafür die Dicke entsprechend vermindert werden.

Die Probendimension ist im Protokoll anzugeben (z.B. L x B x H = ca. 15 x 2,8 x 0,7 mm).

Für Lacke und Klebstoffe gilt eine gesonderte Vorgehensweise, indem mit getrockneten Filmen gearbeitet wird, die auf Aluminiumfolie aufgetragen sind (siehe Anhang 7.1 - 7.2).

### 4.4.2 Kalibrierungslauf, Ermittlung der Eichfaktoren (Responsefaktor)

Zu jeder Probenserie werden mindestens je zwei Tenaxdesorptionsröhren mit der Toluol- bzw. Hexadecan-Kalibrierlösung beaufschlagt (siehe Kapitel 4.2) und aus den Kalibrierläufen die Flächenwerte der Kalibrierpeaks bestimmt.

Der Responsefaktor ergibt sich als Quotient aus der absoluten Masse (in  $\mu\text{g}$ ) an Toluol bzw. Hexadecan, die in das Röhrchen injiziert wurde und den jeweils resultierenden Peakflächen.

**Gleichung 1**

$$Rf = \frac{\mu\text{g Toluol (C16)}}{\text{Peakfläche}} \times 1000000$$

**4.5 Chromatographische Auswertung****4.5.1 Peakintegration**

Für die Bestimmung der Summenparameter (VOC- und Fog-Wert) wird die Gesamtfläche aller aus der Probe stammenden Substanzpeaks, die über der Basislinie liegen, ermittelt. Peaks mit einem Signal/Rausch-Verhältnis < 5, sind vernachlässigbar.

Der Verlauf der Basislinie muss durch geeignete Kontrollanalysen bekannt sein. Bei schwierigem Basislinienverlauf muss gegebenenfalls Abschnittsweise integriert werden.

Die als Toluol-Äquivalent berechnete Gesamtkonzentration des VOC-Laufes ergibt den **VOC-Wert**.

Die als Hexadecan-Äquivalent berechnete Gesamtkonzentration des Fog-Laufes ergibt den **Fog-Wert**.

Weichen die VOC-Resultate, bezogen auf den Mittelwert, um mehr als 20% ab, ist eine Wiederholanalyse einschließlich Fog-Lauf erforderlich. Beide VOC-Werte sind im Prüfbericht anzugeben. Zur Bewertung wird die Analyse mit dem höchsten Wert herangezogen.

Mindestens alle Substanzen deren Konzentrationen  $\geq 1 \mu\text{g/g}$  betragen, müssen im Ergebnisreport aufgelistet werden, d.h. die chromatographischen Integrationsbedingungen sind für die Bestimmung der Einzelsubstanzen immer so zu wählen, dass  $1 \mu\text{g/g}$ -Peaks sicher erfasst werden.

Sind im Chromatogramm sogenannte „Öl-Berge“, bestehend aus zusammenhängenden chemisch gleichartigen Isomerengemischen enthalten, so werden diese summarisch integriert, indem die Basislinie vom Anfang bis zum Ende des „Berges“ gelegt wird. Sollten in diesem Bereich zusätzlich größere klar abgrenzbare Peaks anderer Substanzklassen auftreten, so werden diese gesondert integriert und aufgelistet.

Zur halbquantitativen Berechnung der Konzentrationen werden die Peakflächen mit dem Responsefaktor (siehe Kapitel 4.4.2)

- von Toluol, bei der VOC-Analyse,
- von Hexadecan, bei der Fog-Analyse

multipliziert und durch die jeweilige Probeneinwaage dividiert:

**Gleichung 2**

$$\text{Emission [ppm]} = Rf (\text{Toluol, C16}) \times \frac{\text{Peakfläche [Counts]}}{1000 \times \text{Einwaage Probe [mg]}}$$

#### 4.5.2 Qualitative Analyse

Die einzelnen Peaks ( $>1 \mu\text{g/g}$ ) werden anhand ihrer Massenspektren und - soweit verfügbar- ihrer Retentionsindices (aus der Literatur oder anhand einer Vergleichsanalyse mittels n-Alkanen) zugeordnet.

Jedes MS-Suchlaufergebnis ist vor Übernahme in die Ergebnistabelle auf Plausibilität zu prüfen. Kann eine Substanz nicht eindeutig identifiziert werden, ist auch die Nennung einer mit Fragezeichen markierten Vermutung oder ein Hinweis auf die Substanzklasse möglich, soweit geeignete Anhaltspunkte (z. B. typische Massenfragmente) entsprechende Rückschlüsse zulassen.

Zur Darstellung der unterschiedlichen Sicherheit der Substanzzuordnung sind folgende Konventionen zu beachten:

Beispiel für Bezeichnung	Erläuterung
Toluol, Methylbenzol	Massenspektrum und Retention der Referenzsubstanz stimmen praktisch überein (gilt als sehr sicher identifiziert)
? 1,1-Bis (p-tolyl) ethan 210 195 179 104	=> <u>vorangestelltes Fragezeichen</u> : Anhand von Massenspektren bzw. Retention keine eindeutige Zuordnung möglich, aber diese Substanz wird für möglich (sehr ähnlich) gehalten. Signifikante Massenfragmente werden mit angegeben
?Alkohol, 31 57 85	=> <u>Fragezeichen + Substanzklassenbezeichnung</u> : typische Fragmente oder bekannte Fragmentmuster geben Hinweise auf Substanzklasse
? 54 76 99 109	Keine Rückschlüsse auf die Verbindung möglich
Isomere Paraffinfraktion, Siedebereich „C16-C26“	Bei „Öl-Bergen“ ist als Substanzbezeichnung die Substanzklasse und der ungefähre Siedebereich, bezogen auf n-Alkane anzugeben. In die Spalte „Retentionszeit“ wird die Zeit des Bergmaximums eingetragen
Cyclohexanon + ?	Ein identifizierter Peak wird von einer oder mehreren unbekannten Substanzen überlagert
Artefakt	Peak, der nicht aus der Probe stammen kann oder im System entstanden ist.

#### 4.5.3 Darstellung des Analysenergebnisses

Das Chromatographie-Ergebnis wird in eine Exceltabelle übertragen, die mindestens folgende Angaben über die untersuchte Probe enthält:

Headerbereich	Ergebnisbereich:
➤ Genaue Bezeichnung des untersuchten Materials (Werkstoff, Charge)	➤ Retentionszeit
➤ Bauteilbezeichnung	➤ Substanzname
➤ Hersteller-/Lieferantenname	➤ CAS-Nummer
➤ Datum der Materialherstellung	➤ Prozentanteil des Peaks
➤ Datum der Analyse	➤ Konzentration [µg/g]
➤ Einwaagemenge [mg]	➤ Bemerkung zu Peak
➤ Ungefährre Probendimension	➤ VOC (Fog)-Wert
➤ Teile-Nr.	➤ VOC-Zweitwert
	➤ Bemerkung zur Analyse

##### Anmerkung zum Feld Substanzname

Verschiedenartige Schreibweisen einer Substanz, wie sie oft von MS-Bibliotheken angeboten werden, können direkt übernommen werden, wobei man darauf achten sollte, das Substanznamen-Feld nicht mit zu vielen, oft überflüssigen Bezeichnungen zu überfrachten. Es reicht aus, zusätzlich zu der CAS-Bezeichnung maximal 1-3 „gebräuchlichere“ Bezeichnungen anzugeben.

Beim Übertrag der Chromatographie-Ergebnisse ins Excel-Datenformat ist die Einhaltung von Konventionen zwingend erforderlich, um einen elektronischen Datenaustausch zu ermöglichen. Deshalb müssen bestimmte Inhalte in definierten Excel-Zellen stehen. Als Vorlage dient der Excel-Ausdruck in der Anlage (Anhang 7.6).

Das Auftragslabor erstellt einen schriftlichen Ergebnisbericht, der den VOC- und Fog-Wert sowie die Liste (Excel-Tabelle) der quantifizierten Substanzen enthält.

Ferner müssen die Chromatogramm-Ausdrucke der VOC/Fog-Analysen beigelegt werden. Außerdem sind die vollständigen Analysenrohdaten auf einer CD-ROM mitzuliefern. Diese CD-ROM enthält folgende Dateien:

- 2 Chromatogramm-Rohdatenfiles der VOC-Bestimmung
- 1 Chromatogramm-Rohdatenfile der Fog-Bestimmung
- Chromatogramm-Rohdatenfiles der Blindläufe
- Chromatogramm-Rohdatenfiles der Kalibrier- und Kontroll-Läufe
- Excel-Dateien mit den Einzelergebnissen der VOC-/ Fog-Analyse

Das Datenformat der Chromatogramm-Files muss aus Gründen der Kompatibilität mit dem Auftraggeber abgestimmt sein. Bei unterschiedlicher Chromatographie-Auswertesoftware ist so in der Regel ein Datenaustausch über die Export/Import-Funktion im AIA-Format möglich.

## 5 Validierungskenngrößen

### 5.1 Messwertstreuung bei Proben

Die Wiederholbarkeit ist u.a. abhängig von der Beschaffenheit der Probenmatrix, ihrer Zusammensetzung und der Flüchtigkeit der Emittenten.

Das Ergebnis hängt insbesondere davon ab, ob bei der Probenpräparation reproduzierbare Oberflächen herstellbar sind. Dies kann bei z. B. einem offenporigem Schaum schwieriger als bei einer kompakten Kunststoffprobe sein.

Die Erfahrungen mit zahlreichen Messungen unterschiedlicher Materialien zeigen, dass für den VOC-Wert in der Regel eine Streuung von < 15% erreicht wird.

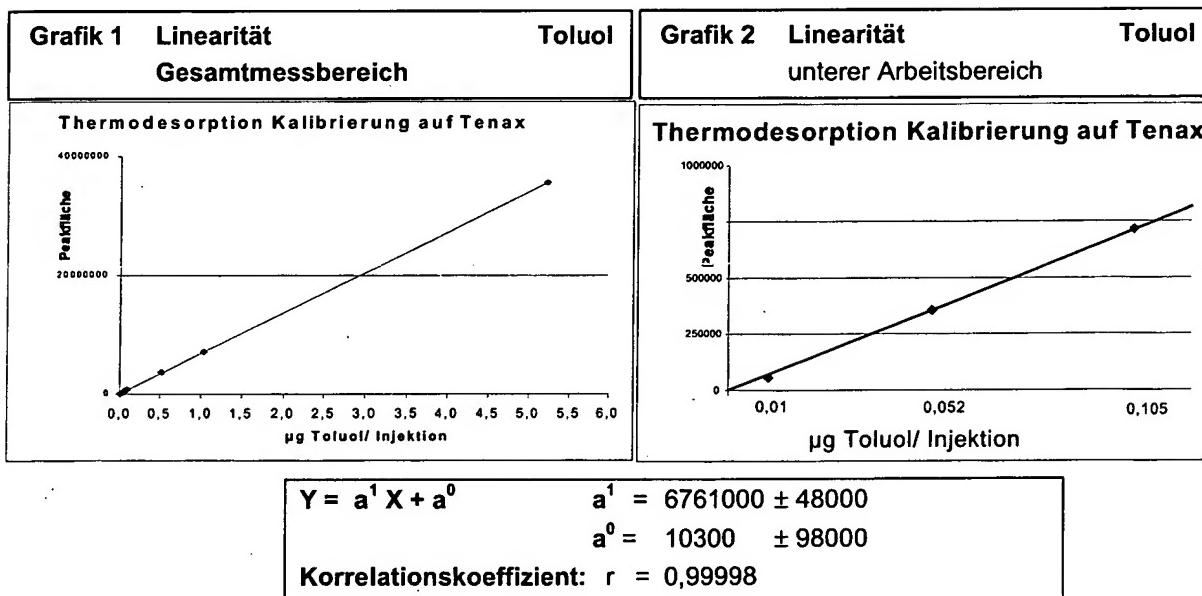
### 5.2 Beispiel für Bestimmungsgrenze / Linearität

Die Probenunabhängige Performance des Gesamtsystems ist nachfolgend am Beispiel der Linearität von Toluol aufgezeigt: Dazu wurden mit der Gerätekombination 1 (Kapitel 3.3) definierte Toluolmengen entsprechend Kapitel 4.3 analysiert und aus den erhaltenen Peakflächen die statistischen Kennzahlen ermittelt.

Grafik 1 belegt den linearen Verlauf des Toluol-Response bis zu einem hohen Konzentrationsbereich. (5 µg würden bei einer 30mg – Probe ca. 150 ppm entsprechen).

Grafik 2 zeigt den linearen Verlauf der drei unteren Messpunkte.

Aus den Gesamtdaten dieser Messreihe ergeben sich folgende Korrelationswerte:



Für den unteren Arbeitsbereich (Vertrauensbereich, VB = 95%)

Nachweisgrenze: 0,005 µg

Bestimmungsgrenze: 0,02 µg

Die statistischen Kennwerte wurden nach DIN 32645 berechnet<sup>9</sup>.

Die hier ermittelten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen geben nur bedingt die Verhältnisse bei einer realen Probenmessung wieder. Sie dienen hier nur zum Nachvollziehen der minimalen Performance-Anforderungen des analytischen Systems. Für die Beurteilung der Systemeignung gelten die im Kapitel 3.1 beschriebenen Mindestanforderungen

### 5.3 Streuung und Wiederfindung von Toluol

Aus den Analysen der auf Tenax aufgebrachten Kontrollstandards wurde der Toluolgehalt berechnet. Dabei ergaben sich folgende Messwerte:

Anzahl der Messwerte:	N =20
Anzahl der Messserien:	6
Standardabweichung	5,4 %
Mittelwert der Wiederfindung	
(Ist-/ Soll - Wert x 100)	102 %
Höchste Wiederfindung	117 %
Kleinste Wiederfindung	85 %

Die Messserie wurde in einem Zeitraum von zirka 6 Wochen durchgeführt.

## 6 Fehlermöglichkeiten, bekannte Probleme

### 6.1 Probenpräparation

Bei der Präparation ist darauf zu achten, dass eine Kontamination oder eine unnötige Erwärmung der Proben vermieden wird.

Die Proben dürfen nicht mit den Fingern berührt werden oder mit Temperatur erzeugenden Schneidtechniken (z.B. Hochgeschwindigkeits-Rotationssägen) bearbeitet werden.

Meist ist die Verwendung von Skalpell (mit Wechselklingen), Pinzetten, Korkbohrer, für härtere Proben Schere oder Zange ausreichend.

Das Ausschneiden, Wiegen und Überführen der Probe ins Desorptionsröhrchen muss zügig erfolgen. Die gefüllten Desorptionsröhrchen müssen sofort in das Autosampler-Magazin plaziert werden, um Emissionsverluste zu vermeiden.

Großen Einfluss hat auch die spezifische Probenoberfläche, die deshalb möglichst reproduzierbar hergestellt werden muss. In der Regel wird mit einer höheren Probenoberfläche auch eine höhere Emission erreicht. Da der VOC-/Fog-Wert immer auf die Einwaage, nicht auf die Oberfläche bezogen ist und sich die Substanzen in verschiedenen Matrices unterschiedlich verhalten können, ist dieser Zusammenhang aber nur bedingt linear.

<sup>9</sup> ermittelt mit: SQS-Software zur statistischen Qualitätskontrolle analytischer Daten, Fa.PERKIN-ELMER

## 6.2 Schwierige Proben mit uneinheitlicher Oberfläche

Bei manchen Probenarten ist es schwierig, eine definierte Oberflächenbeschaffenheit reproduzierbar zu präparieren. Hier können unter Umständen größere Messwertstreuungen (Kapitel 5.1) auftreten. Dies kann z.B. bei Vliesten, großporigen Schäumen oder zerbröselnden SMC-Materialien der Fall sein.

Um präparative Probleme für die Bewertung des Analysenergebnisses berücksichtigen zu können, muss in diesem Fall vom ausführenden Labor eine entsprechende Bemerkung im Report erfolgen.

In Zweifelsfällen sollte die Probenpräparation mit dem Auftraggeber abgesprochen werden.

## 6.3 Probleme mit dem Kaltaufgabesystem (KAS 3, Fa. Gerstel)

Es wurde beobachtet, dass bei unzureichender Füllung des KAS-Liners mit silanisierter Glaswolle ein Durchbruch leichter flüchtiger Substanzen (einschließlich Toluol) erfolgen kann. Dies hat dann einen nicht unmittelbar erkennbaren Einfluss auf die Kalibrierung.

Ein starkes Indiz für einen Durchbruch im Liner liegt vor, wenn bei der Analyse des Kontrollmixes die semiflüchtigen Substanzen kleine Vorpeaks aufweisen (etwa ab Decan).

=> Abhilfe: Zusätzliche Glaswolle lose in den Liner stopfen.

Durch Erhöhung des Glaswolleanteils kann auch eine Erhöhung der Peakflächen und somit eine bessere Empfindlichkeit erreicht werden. Daraus folgt auch, dass bei Linerwechsel zwingend neu kalibriert werden muss!

Achtung: bei zu stark gestopften Linern kann unter Umständen der Trägergasfluss nicht mehr aufrecht erhalten werden (Druck steigt an).

## 6.4 Probleme mit dem Thermodesorber (Turbomatrix ATD, Fa. Perkin Elmer)

- Zwischen Ventil und Kühlzelle kann im Quarzliner ein „Cold-Spot“ existieren, welcher zu Minderbefunden bei den schwer flüchtigen Emissionen führt. Dieses Problem kann durch Einbau eines im Lieferumfang des Turbomatrix enthaltenden wärmeleitenden Tools behoben werden.
- Der Quarzliner der Kühlzelle muss deaktiviert sein, da es sonst zu Minderbefunden von 2-Ethylhexanol und Dicyclohexylamin kommen kann.
- Es ist darauf zu achten, dass in der Kühlzelle transferseitig genügend Quarzwolle (mindestens 0,5cm) verwendet wird, da sonst schwer flüchtige Substanzen beim Ausheizen der Kühlzelle auf dem Tenax verbleiben können.
- Bei Verwendung von Metalldesorberrohren können erhebliche Verluste stark polarer Substanzen auftreten.

## 6.5 Proben mit hohem Wassergehalt

Wenn aus Proben sehr große Wassermengen emittiert werden können, ist es nicht ausgeschlossen, dass der auf -150°C gekühlte Liner während der Desorption teilweise oder vollständig zufriert.

=> Folge:

Zu niedrige Werte oder die Analyse wird vollständig abgebrochen (Druckanstieg zu hoch).

Dieser Effekt tritt unter Umständen z.B. bei Leder oder Naturfaser-haltigen Proben auf. => Abhilfe: Einwaage reduzieren.

## 6.6 Verwechslungsgefahr bei der Substanzidentifikation

In manchen Fällen kann es zu Fehlinterpretationen kommen, wenn sich Substanzen mit den gewählten Analysenparametern nicht oder kaum trennen lassen. Insbesondere wenn Substanzen mit großen Konzentrationsunterschieden nahezu gemeinsam eluieren, kann der kleinere Peak leicht übersehen werden. Beispiele (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

Substanzen	signifikante Massenfragmente	Bemerkung
Benzol/ Methyl-cyclopentan/ n-Butanol	78/ 69/ 31	
Vinylacetat /Butadien-1,3		Gleiche Massenspektren > Verwechslungsgefahr! Unterscheidung: Ret-Zeit; Butadien1,3 ca 3 Min./ Vinylacetat ca. 4 Min.
o-Xylool Cyclohexanon Butylacrylat	91 98 73	Geringe Mengen Cyclohexanon werden u.U. erkennbar, wenn man von dem o-Xylool-MS das p/m- Xylool-MS subtrahiert.
p+m-Xylool	91	
Acetamid, N,N,-dimethyl	44 72 87	
Methoxypropylacetat	43 58 72 87	

Die hier angegebenen Leit-Massenfragmente können zusätzlich zur Prüfung auf die jeweilige Substanz herangezogen werden.

## 7 Anhang

### 7.1 Materialienspezifische Einwaagemengen

Soweit nicht anders festgelegt, beträgt die Probeneinwaage standardmäßig  $30 \pm 5$  mg.

In der Regel sind streifenförmige Proben einzuwiegen, die mit einem Skalpell zugeschnitten worden sind. Für folgende Materialien ist die Einwaage festgelegt:

Materialart	Einwaage mg	Bemerkung
Schaum	$15 \pm 2$	Material möglichst locker und ungestaucht im Röhrchen platzieren. Bei Schäumen kann der Einwaageeinfluss sehr hoch sein, deshalb sind hier engere Grenzen nötig. <b>Probennahme-Stelle:</b> an der Schaumoberfläche (wg. möglichem Einfluss durch Trennmittel).
Faserverbundwerkstoffe (SMC, Kohlefaser, usw.)	$60 \pm 20$	dicke Platten werden üblicherweise innerhalb der Schicht gespalten
Folienartige Proben	$30 \pm 5$	möglichst als einzelne Streifen einwiegen
Leder	$10 \pm 2$	Um den Einfluss der Gebrauchsfläche des Leders realitätsnäher zu erfassen, und um die Auswirkungen des ggf. vorhandenen Schlüssslackes zu berücksichtigen, muss bei dickeren Lederproben ein Teil des fleischseitigen Gewebes entfernt werden. Dadurch wird auch die bei stark wasserhaltigen Lederproben bestehende Gefahr des Zufrierens der Kühlfallen verringert.  Sollte die Kühlfallen auch nach o.g. Vorgehensweise zufrieren, kann die Einwaage halbiert werden.
Lacke	ergibt sich	Lacke werden auf Alu-Folie appliziert und den Serienbedingungen entsprechend getrocknet. Filmdicke: $50 \pm 5$ µm. Aus der Folie werden 30mm x 3mm-Streifen ausgeschnitten, eingewogen und analysiert (Das Alu-Flächengewicht ist von der Einwaage abzuziehen).  Lackfilmherstellung: siehe 7.2.
Klebstoffe/ Verbundmaterialien etc.	$30 \pm 5$	Möglichst als Filmstreifen in Applikationsdicke einwiegen  (Auftrag auf Alu-Folie)

Gründe für Abweichungen von den vorgegebenen Einwaagen sind zu protokollieren.

### 7.1.1 Vorgehensweise bei mehrschichtigen Sandwichproben:

Um den Prüfaufwand zu minimieren, ist es zulässig, mehrere zusammenhängende Schichten gemeinsam zu analysieren.

Sind die einzelnen Schichten relativ dick (mehr als ca. 0,5 mm), sollte jedoch jedes Schichtmaterial für sich analysiert werden. Dies ist auch deshalb sinnvoll, um die emittierten Substanzen zuordnen und gezielte Abhilfemaßnahmen einleiten zu können.

Ferner erhält man eine bessere Ergebnissicherheit, da die Emissionswerte auf das jeweilige Einzelmateriale bezogen werden können und das Schichtdickenverhältnis bei der Probenpräparation nicht mehr berücksichtigt werden muss (=> bessere Vergleichbarkeit bei Materialentwicklung).

Wenn Unsicherheiten aufgrund des Probenaufbaus zu erwarten sind, muss jede Komponente für sich analysiert werden (Beispiel: dünner Klebstofffilm auf Oberfläche von Schäumen mit hoher Schichtdicke).

Im Einzelfall kann eine Analyse des gesamten Probenquerschnitts sinnvoll und möglich sein. Hierbei wird aus dem gesamten Probenquerschnitt ein Bohrkern ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) ausgestanzt und längs-halbiert. Analysiert werden Bohrkernhälften von verschiedenen Stellen.

**Wenn nötig kann auch eine andere Probenvorbereitungsart für spezielle Bauteile festgelegt werden. Die gewählte Probenpräparation muss im Ergebnisreport festgehalten werden.**

## 7.2 Herstellung von Lackfilmen für die Thermodesorptionsanalyse

Um eine Vergleichbarkeit und Messwertkonstanz zu gewährleisten, müssen die Lacktrocknungsbedingungen definiert und soweit möglich der Serie angeglichen sein.

Voraussetzung ist ferner, dass die Serienbedingungen beim Lackierer den Verarbeitungsvorschriften des Lacklieferanten entsprechen.

**Für die Herstellung der Lackfilme wird folgende Vorgehensweise festgelegt:**

- Der Lack wird auf eine DIN-A5 große, maximal 30 $\mu\text{m}$  dicke, saubere Aluminiumfolie aufgesprüht.  
Trockenfilmdicke bei Einschichtsystemen: 50 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  (auch wenn dies von der Seriedicke abweicht).  
Trockenfilmdicke bei Mehrschichtsystemen: Gesamtaufbau entsprechend der Serenschichtdicke.
  - Die nassen Lacke werden nach kurzem (seriennahen) Ablüften in einem Labortrockenschrank eingearbeitet. Dabei muss die exakte Einbrenntemperatur mit einem auf Probenhöhe angebrachten Thermofühler ermittelt und dokumentiert werden.
  - Der Trockenofen darf nicht zeitgleich mit unterschiedlichen Probenarten bestückt werden. Zur Vermeidung von Kontaminationen muss der Ofen zuvor mindestens zwei Stunden bei 200°C ausgeheizt worden sein.  
Der vor Trocknungsbeginn auf Soll-Temperatur ( $\pm 1,5 \text{ K}$ ) vorgewärmte Ofen darf nur kurz, zum Einlegen der Proben, geöffnet werden.
  - Ofenbeladung:
    - Proben nur auf einer Einschubebene (mittlere Einschuhhöhe)
    - Ofenbetriebsweise: Teilumluft mit maximaler Umlöhlung ( $> 10 [1/\text{min}]$ )  
Frischluftzufuhr  $10 \pm 5 \%$
    - Beladung:  $1 \pm 0,2 [1/\text{m}]$
- Beispiel:**
- a. Ofenvolumen =  $0,13 \text{ m}^3$ ,
  - b. Lackfläche =  $0,12 \text{ m}^2$  (entspricht 4 DIN-A5-Flächen)
  - ⇒ c. Ofenbeladung =  $0,12 \text{ m}^2 / 0,13 \text{ m}^3 \approx 1 [1/\text{m}]$

**Bei einem anderen Ofenvolumen muss die Probenoberfläche entsprechend angepasst werden.**

➤ Ofentrockenzeit und Ofentemperatur:

Die anzuwendende Einbrenntemperatur und -dauer ergibt sich als Mittelwert aus der in der Verarbeitungsvorschrift des Lackherstellers angegebenen Ober- und Untergrenze des Verarbeitungsfensters.

Die tatsächlich gemessene Trocknungstemperatur und Trocknungszeit muss protokolliert und bei der Bemusterung angegeben werden. Die Proben für die Serienüberwachung müssen ebenfalls bei dieser Temperatur/ Einbrenndauer hergestellt werden.

- Nach Entnahme aus dem Trockenschrank sollen die Lacks 24 Stunden bei Raumtemperatur (max. 23 °C) ablüften. Anschließend muss die Lackoberfläche mit Alufolie bedeckt und die Proben in einem luftdichten PE-Beutel verpackt und dem Analysenlabor zugesendet werden. Alternativ können die Proben nach dem Verpacken bis zum Versand bei maximal -18°C bis zu 14 Tagen gelagert werden.
- Das Analysenlabor entnimmt von der lackierten Folie zwei 30 mm x 3 mm-Streifen, wiegt sie ein und führt sie unmittelbar in die Thermodesorptionsröhren über.  
Zur Bestimmung der tatsächlichen Lackeinwaage ist das jeweilige Alufolien-Flächengewicht von der Gesamteinwaage abzuziehen. Deshalb muss dem Labor eine Leerprobe der verwendeten Alufolie zur Verfügung gestellt werden.

#### 7.2.1 Anmerkung zu der Serienlackierung:

Da die in der Lackschicht zurückbleibende Lösemittelmenge wesentlich von den Trocknungsbedingungen (insbesondere der Temperatur) abhängt, müssen die vorgeschriebenen Solltemperaturen unbedingt eingehalten werden. Andernfalls ist mit einer erhöhten Emission im Fahrzeuginnenraum zu rechnen.

#### 7.2.2 Festlegung der Probenvorbereitung für Holzlacke

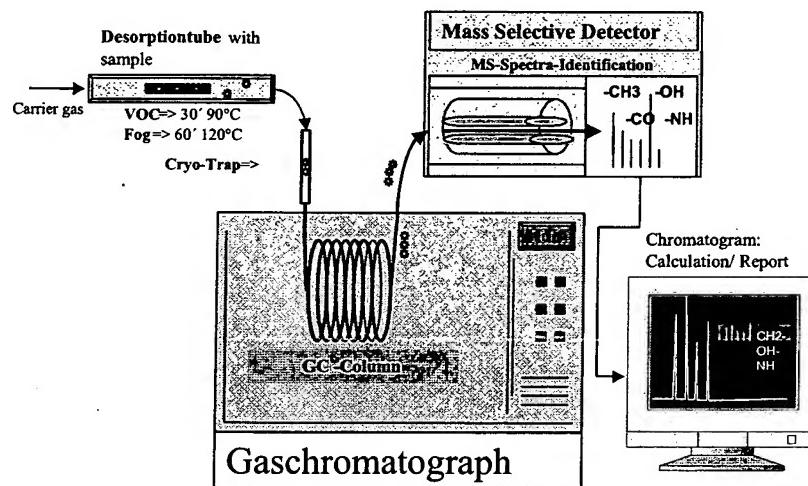
Holzlacke, die im Fahrzeuginnenraum eingesetzt werden, haben i.d.R. sehr hohe Schichtdicken (ca. 800 µm). Diese Lackart wird deshalb nicht als "Lack" (=> 50 µm-Film auf Alu) sondern analog einer Kunststoffprobe behandelt. Die Holzlacke werden auf Alu-Folie appliziert und den Serienbedingungen entsprechend getrocknet.

Filmdicke:	800 ± 50 µm,
Stärke der Alufolie:	30µm (glatte Oberfläche).
Fläche:	ca. DIN A4
Ablüftdauer:	bei luftrocknenden Lacksystemen: 5 Tage, Raumtemperatur, soweit nicht anders festgelegt. Anschließend sind die Proben bis zur Analyse luftdicht zu verpacken (in Alufolie eingeschlagen und im PE-Beutel verschließen).

Vom Labor wird aus der lackierten Folie ein 10 mm x 3 mm - quaderförmiges Stück (Einwaage: 30 mg ± 5 mg) herausgeschnitten, ohne Alu-Folie eingewogen und unmittelbar in die Thermodesorptionsröhren zur Analyse übergeführt

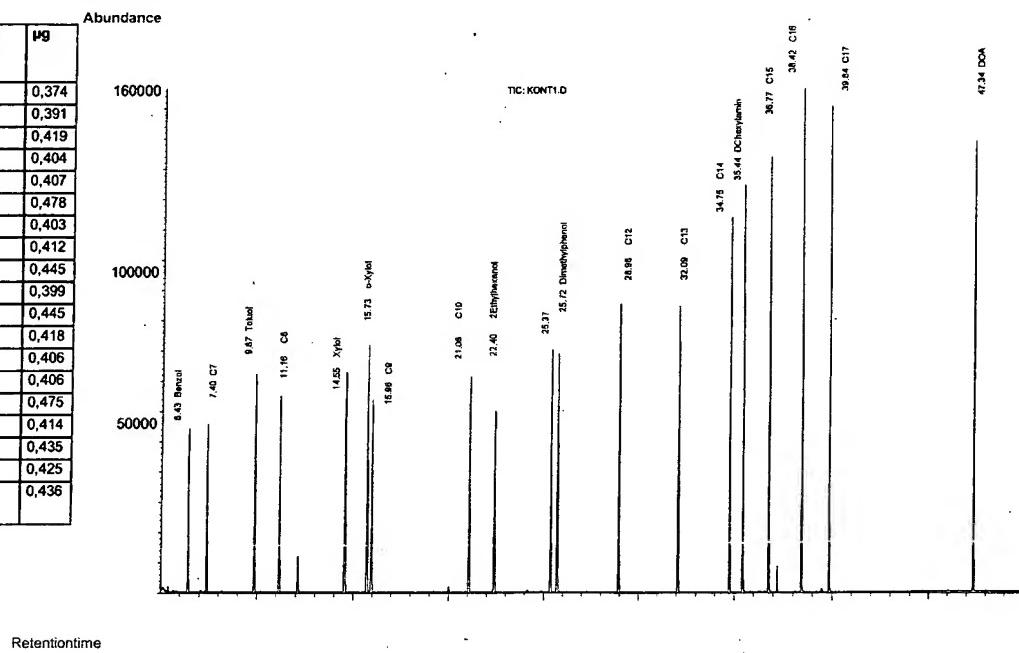
### 7.3 Skizze Thermodesorptionsanalyse

Scheme of Thermal Desorption Analysis



#### 7.4 Beispiel eines Kontrollmix-Chromatogrammes

Komponente	Ret-Zeit	µg
Benzol	6.43	0,374
C7-N-Alkan	7.40	0,391
Toluol	9.87	0,419
C8-N-Alkan	11.16	0,404
P/M-Xylof	14.55	0,407
O-Xylof	15.73	0,478
C9-N-Alkan	15.96	0,403
C10-N-Alkan	21.06	0,412
2-Ethyhexanol	22.37	0,445
C11-N-Alkan	25.35	0,399
2,6-Di-methyl-phenol	25.72	0,445
C12-N-Alkan	28.96	0,418
C13-N-Alkan	32.09	0,406
C14-N-Alkan	34.75	0,406
Di-cyclohexyl-amin	35.43	0,475
C15-N-Alkan	36.77	0,414
C16-N-Alkan	38.42	0,435
C17-N-Alkan	39.84	0,425
Di-2-(ethylhexyl)-adipat (=DOA)	47.34	0,436



**7.5 Excel-Report Ausdruck, Zellenbelegung**

Siehe Excel-Anlagenblatt A

**7.6 Excel-Report Ausdruck, Muster Excel-Report-Ausdruck**

Siehe Excel-Anlagenblatt B

A	B	C	D	E	F	G
1		<b>Ergebnis der Thermodesorptionsanalyse</b>				
2						
3						
4						
5	File:	Dateiname des GC-Laufes	Bemerkungs-Nr.:	freihältend		
6	Pfad:	Ablage-Versuchsauftrag	Externe Nr.:	Laborinterne Nr.		
7	Operator:	Name:	Wareneingang:	Datum für Lager		
8	Datum:	Datum Aufzeichnung	Probenahme:	Datum für Hersteller		
9	Methode:	Name der GC-Analysenmethode	Prod.Datum:	Datum für Hersteller		
10	Probe:	aussagefähige Probenbezeichnung: Probenart/ Werkstoff/ Bauteil				
11	Info:	Zusätzliche Probeninfo (Erläuterte, Abmessungen, Hersteller)				
12	Rohr-Nr.:	Sequenz-Platznummer (Desorptionsröhren)	Sachnummer:	Bauteil-Part-Nr. (falls bekannt)		
13	VOC oder Fog	- Wert Gesamtemission in µg/g	Höchstwert	Totalmax		
14				µg/g		
15			Zweitwert	Total Zweitwert	µg/g	
16		Summe der nachfolgenden identifizierten Substanzen in ppm				
17	Retention Time(min.)	Substanzname	CAS-Nr.	Flächen(%)	µg/g	Bewertung
18						
19		Leerzeile				
20	Minuten	Bezeichnung der ersten Substanz	CAS-Nr.	Flächen-% Anteil der Substanz	Substanz-Konzentration	optionales Bewertungsfeld für die Substanz
21	Minuten	Variabile Zellenanzahl, (abhängig von Anzahl der Substanzen)	CAS-Nr.	Flächen-% Anteil der Substanz	Substanz-Konzentration	optionales Bewertungsfeld für die Substanz
22	Minuten	Bezeichnung der letzten Substanz	CAS-Nr.	Flächen-% Anteil der Substanz	Substanz-Konzentration	optionales Bewertungsfeld für die Substanz
23		Leerzeile				
24		Summe der identifizierten oder zugeordneten Substanzen		Summe Flächen%	Summe Liste µg/g	
25		Leer zeile				
26	Bemerkung:	Bemerkungsfeld zur Gesamtbewertung der Probe				
27						
28						
29						
30						

 Verband der Automobilindustrie

Der Inhalt der grau unterlegten Felder ist festgelegt und muß, soweit möglich, ausgefüllt werden.

Datei-Bezeichnung:

**Anlage B zu VDA278 Entwurf**
**Muster für Ergebnisreport**

Erstelltatum: 13.11.2001

A	B	C	D	E	F	G
<b>Thermodesorptionsanalyse</b>						
1						
2						
3						
4						
5	File :	10991.A.D	Bemerk.-Nr.:	20/01-10991		
6	Pfad:	C:\HPCHEM\DATA\2001#5\	Externe Nr.:	1000_99/1001		
7	Operator:	kt	Waren eingang:	10.12.2000		
8	Datum:	10.05.2000 00:00	Probenahme:	12.12.2001		
9	Methode:	VOC	Prod.Datum:	08.12.2001		
10	Probe :	PUR-Folie DCX2000, Mittelkonsole braun, Ch-Nr 444000555				
11	Info:	Fa. Musterlieferant, LxBxH 3x3,5x0,5mm, 30,3 mg				
12	Rohr-Nr. :	4	Sachnummer	999 00 888		
13						
14	<b>VOC</b>		Höchstwert	599	µg/g	
15			Zweitwert	578	µg/g	
16						
17	Retention Time(min.)	Substanzname	CAS-Nr.	Flächen(%)	ppm	Bewertung
18						
19						
20	3,82	2-Propanone (CAS) \$\$ Aceton	000067-64-1	0,2	1,4	
21	4,12	2-Propanol, 2-methyl- (CAS) \$\$ tert-Butyl alcohol	000075-65-0	0,8	5	
22	5,05	Acetic acid (CAS) \$\$ Essigsäure	000064-19-7	0,4	2	
23	7,20	Butanonoxim	000096-29-7	0,2	1	MAK: K2
24	15,60	Styrol	000100-42-5	3,3	20	geruchskritisch
25	19,22	1,3-Dioxolan-2-one (CAS) \$\$ Ethylene carbonate	000096-49-1	0,3	2	
26	21,97	? Massen 73 99 105	000000-00-0	0,2	0,9	
27	22,38	2-Ethyl-1-hexanol = "Isooctanol" = Isooctylalkohol	000104-76-7	0,2	1,0	
28	24,15	Ethanone, 1-phenyl- (CAS) \$\$ Acetophenone \$\$ Phenyl methyl ketone	000098-86-2	0,2	1,1	
29	29,94	2-Propenoic acid, 2-ethylhexyl ester (CAS) \$\$ 2-Ethylhexyl acrylate \$\$ Acrylic acid, 2-ethylhexyl ester	000103-11-7	5,7	34	
30	43,14	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester (CAS) \$\$ Dibutylphthalat \$\$ DBP	000084-74-2	46,8	280	
31	43,14	Oil (Isokane), Ret. 35 - 50 Min., Siedebereich ca. C14-C20		42,0	251	
32						
33		Summe der identifizierten oder zugeordneten Substanzen		100	599	
34						
35	Bemerkung :					
36						
37						
38						


 Verband der  
Automobilindustrie

Dateiname: ]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**